АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 9 СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 9

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

IX. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОЗОНА НА СИЛИКАГЕЛЕ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, М. Г. Терехова и А. Н. Мальцев

По вопросу адсорбции озона на различных адсорбентах в литературе меется небольшое число исследований. В работе [1] изучалась адсорб-ия озона на силикагеле, алюмогеле и хлопке. Авторы нашли, что ад-рбция на силикагеле и алюмогеле быстро увеличивается с пони-ением температуры от 0 до —80°, при этом количество разлагающегося зона уменьшается. Хлопок адсорбирует озон почти так же, как гели, разлагает значительно меньше.

Мангус и Грэлинг [2], исследуя адсорбцию кислорода и озона на сили-геле, нашли, что с понижением температуры адсорбированные коли-ства озона увеличиваются. Так, для парциального давления озона ,21 *мм*) при переходе от —49° к —59° и —69° адсорбция увеличивается ответственно от 189 до 270 и 415 μмолей озона.

В настоящей работе исследовалась адсорбция озона на силикагеле ри низких температурах. Метод состоял в том, что при постоянной тем-ратуре силикагель насыщали в потоке газа до установления адсорб-ионного равновесия, и адсорбированное количество определяли затем зоаналитически. Анализ производили окислением йодистого калия и трованием освобождающегося йода тиосульфатом натрия.

Экспериментальная часть

В опытах применялся промышленный крупнопористый силикагель. Обработка состояла в освобождении от примесей железа. Для этого силикагель много-атно обрабатывали горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до полного уда-ния железа (проба на роданистый калий) с последующим промыванием стиллированной водой до исчезновения ионов хлора (проба на азотнокислое серебро). окаленный при 450° силикагель хранили в герметичной склянке и в таком виде ис-льзовали для адсорбционных исследований.

Описание установки. Продажный кислород из баллона поступал буферный сосуд *1* (рис. 1), соединенный с манометром. Для удаления от грязнений кислород пропускали через систему колонок, наполненных последова-льно едким кали *2*, алюмогелем *3* и *4* и силикагелем *6* и *7*. Для очистки от водо-да кислород пропускали через платинированный асбест, который нагревался нью *5* до 300°. Окончательную осушку кислорода перед поступлением в озонатор производили силикагелем в ловушке *11*. Ловушку охлаждали смесью хого льда с метиловым спиртом до —78°. Силикагель ловушки перед опытом обраба-вали кислородом при скорости 40 *л/час* и затем подогревали его до 200° в течение час.

Скорость прохождения кислорода и давление в системе поддерживались постоян-ми при помощи моностатов *18* и *19* (рис. 1). Давление было равно 777 *мм* рт. ст.

Адсорбция озона на силикагеле производилась в приборе, изображенном на рис. 2. представляет собой U-образную трубку, в одно из колен которой *1* впаян карман *2*, который помещается термопара таким образом, чтобы спай ее находился в средней сти слоя адсорбента. Измерение температуры производилось при помощи двух термо-, одна из которых помещалась внутрь адсорбера (в карман *2*), а другая прикрепля-сь к внешней стенке его. Найдено, что при скорости пропускания кислорода $v =$ 43 *л/час* перепад температур равен $\Delta t = 5°$, а при $v = 60$ *л/час*, $\Delta t = 8°$. Темпе-

ратура опыта фиксировалась по термопаре, находящейся внутри адсорбера. Образую щаяся в разряде озоно-кислородная смесь по подводящей трубке *3* поступае в адсорбер снизу. Шлиф *4* служит для загрузки адсорбента. Адсорбер был изготовлен и молибденового стекла и соединен с установкой при помощи шлифов *5*. В адсорбе загружали 4,0 — 4,5 *г* силикагеля. Охлаждение адсорбера производили посредство погружения его в криостат *17* (рис. 1), который детально изображен на рис. 3. Он пред ставляет собой цилиндрический пустотелый алюминиевый блок с сетчатым дном *1*. Свер ху в специальное углубление в стенке вставляется текстолитовое кольцо *2*, предназначен ное для предотвращения попадания жидкого азота непосредственно на адсорбер

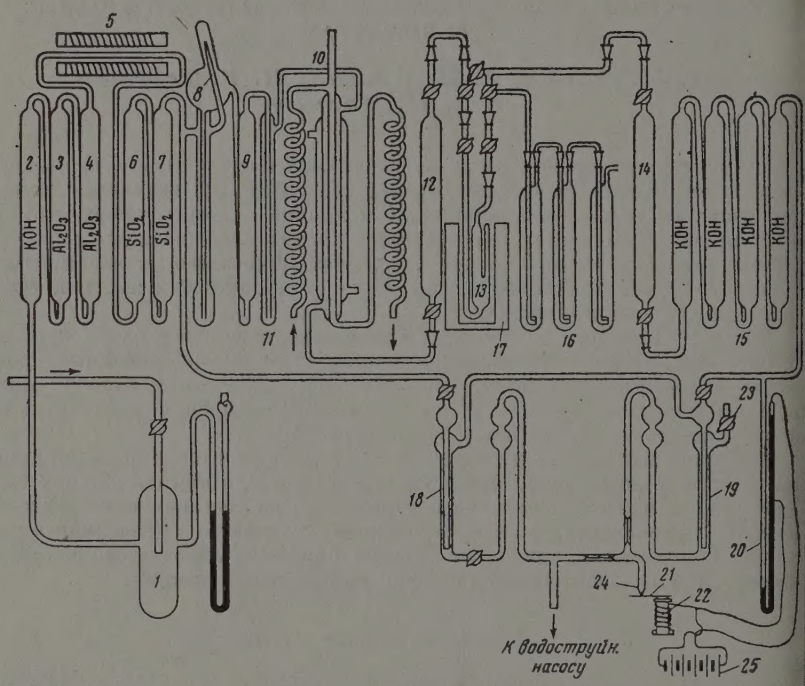


Рис. 1. Общая схема установки для адсорбции озона на силикагеле: *1*— буферный ба лон; *2, 3, 4, 6, 7, 9, 15* — очистительные колонки; *5* — печь; *8* — реометр; *10* - озонатор; *11* — ловушка с силикагелем; *12—14* — газовые пипетки; *13* — адсорбе *16* — ловушки с раствором КОН; *17* — криостат; *18, 19* — моностаты; *20* — контак ный вакуумметр; *21* — металлическая пластинка; *22* — электромагнитная катушк *23* — кран; *24* — капилляр; *25* — батарея

Криостат помещали в сосуд Дьюара, служивший термостатом. Низкие температур получали с помощью жидкого азота, который подавали небольшими порциями верхнюю поверхность блока. Для увеличения эффективности охлаждения стенки бло снабжены рядом сквозных вертикальных отверстий *3*. Описанная конструкция крио тата давала возможность быстро достигать и легко поддерживать необходимую те пературу адсорбента.

Адсорбционные измерения проведены в температурном интервале между —80° —150° в динамических условиях. Температура измерялась при помощи железо-конста тановых термопар с отсчетом измерений по потенциометру типа ПП. Предварительн снимали калибровочную кривую температура — показания шкалы потенциометра в m

Методика проведения опытов. Озоно-кислородную смесь, по ченную в тихом разряде, пропускали над адсорбентом при низкой температуре, и л личество адсорбированного озона определяли десорбцией его током кислорода при п вышении температуры адсорбента.

Адбсорцию проводили следующим образом: перед опытом силикагель в адсорбере о рабатывали кислородом в течение 6 час. при 200° и скорости газа 50 *л/час* и охлажда в токе кислорода до комнатной температуры. Затем адсорбер присоединяли к установ

ружали его в криостат и после охлаждения до температуры опыта и установления бходимой скорости газового потока включали на известное время разряд, орый имел следующие характеристики: частота 1500 *гц*, напряжение на электро- изменялось в пределах 4,5 — 7,4 kV, сила тока 8—10 mA. Адсорбция озона из овой смеси (озон + кислород) длилась до установления равновесия на адсор- ге. Продолжительность адсорбции в зависимости от температуры опыта была 1 до 6 час. Скорость протока кислорода составляла 43—45 *л/час*.

Замечено, что в момент зажигания разряда температура адсорбента увеличива- ı на 10—15° вследствие выделения теплоты адсорбции. Спустя 15—18 мин. темпе- ура снова снижается и остается постоянной.

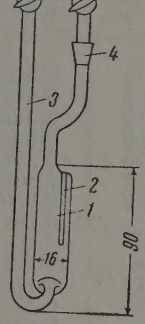


Рис. 2

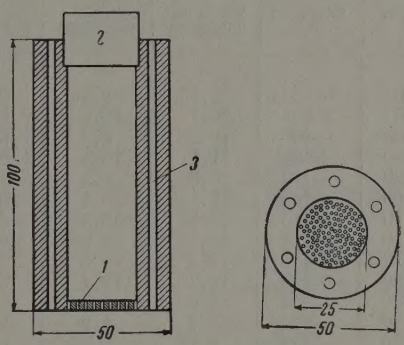


Рис. 3

Рис. 2. Схема адсорбера для адсорбции озона на силикагеле: *1* — адсорбер; *2* — карман для термопары; *3* — подводящая трубка; *4* — шлиф для адсорбента катализатора; *5* — шлифы для соединения с установкой.

Рис. 3. Схема криостата для получения низких температур: *1* — сетчатое дно; *2* — текстолитовое кольцо; *3* — сквозные вертикальные отверстия в стенке криостата

По окончании адсорбции разряд выключали, анализировали газовую смесь в пипет- *12* и *14* (рис. 1), систему, минуя адсорбер, промывали пропусканием кислорода ение 20—30 мин., после чего проводили десорбцию озона в токе кислорода. Выхо- я из адсорбера озоно-кислородная смесь направлялась в ловушки *16* с раствором стого калия. Во время десорбции температура адсорбента медленно повышалась, остигалось постепенным освобождением криостата из сосуда Дьюара. После нагре- я до 0° криостат погружали на 10—15 мин. в теплую воду (50°).

Продолжительность десорбции в зависимости от температуры опыта изменялась 5 до 5 час. По окончании десорбции анализировали растворы ловушек на содержа- озона. Как видно из рис. *4*, на котором детально изображен адсорбционный узел, сорбированному количеству озона добавляется количество озона, заключенного еме между кранами *1* и *2*, включая объем самого реактора, так как выдуть озон, дящийся в этом объеме перед десорбцией, невозможно. Поэтому при расчете десор- ванного количества озона каждый раз учитывали поправку на газ, заключенный в анном объеме.

Методика анализа. Количественное определение озона в газовой смеси зводили поглощением его раствором йодистого калия. При этом из раствора йоди- калия выделялось эквивалентное озону количество йода, который после подкис- я соляной кислотой (1 : 1) оттитровывали раствором тиосульфата натрия [3]. Количество озона в пипетках, стоящих до и после адсорбера, также определяли помощи йодистого калия. При этом равенство концентраций озона в пипетках етельствовало об установлении адсорбционного равновесия.

Количество десорбированного озона определяли в ловушках *6* (рис. 4), которые нялись 10%-ным раствором йодистого калия.

Результаты опытов. Адсорбция озона из озоно-кислород- смеси на силикагеле изучалась в проточной системе при —80, —100, 0, —120, —130, —140 и —150°. При относительно высоких темпера-

турах (—80°) — (—110°) адсорбция озона была настолько малой, что имело смысла изучать ее в зависимости от концентрации озона в сме Поэтому при этих температурах была определена адсорбция лишь самых концентрированных смесей (10%). Как видно из табл. 1, адсо ция при этих температурах (—80, —110, —110°) составляет соответ венно в среднем 0,060; 0,125 и 0,135 *г* O_3/*г* SiO_2.

Таблица

Зависимость адсорбции озона от температуры опыта

№ опытов	Температура адсорбера		Объемн. % озона в пипетке		Объем озона, *л*		Адсорбц *г* O_3/*г* SiO_2
	внутри, °C	снаружи °C	перед адсорбером	после адсорбера	общий при десорбции	адсорбированный	
19	—80	—83	9,95	9,95	0,0718	0,0665	0,056
22	—80	—82	10,1	10,0	0,0763	0,0710	0,060
5	—100	—100	10,2	8,5	0,3460	0,3420	0,164
7	—100	—100	11,1	10,4	0.2950	0,2900	0,139
8	—100	—102	10,3	9,9	0,2150	0,2100	0,101
18	—100	—106	10,1	10,4	0,1138	0,1083	0,092
9	—110	—113	10,2	10,3	0,2790	0,2740	0,131
10	—110	—113	10,1	9,9	0,293	0,288	0,138
20	—110	—115	10,3	10,3	10,68	0,163	0,138
11	—120	—125	10,2	10,1	0,428	0,423	0,204
24	—120	—124	6,3	5,9	0,1780	0,1749	0,148
25	—120	—124	1,7	1,8	0,1030	0,1021	0,087
27	—120	—124	0,18	0,18	0,0352	0,0351	0,030
28	—120	—124	4,1	4,6	0,1303	0,1278	0,108
29	—120	—124	8,9	9,2	0,2380	0,2331	0,197
30	—120	—124	1,0	1,0	0,0813	0,0808	0,068
31	—120	—124	2,7	2,7	0,1325	0,1311	0,111
32	—120	—124	4,5	4,5	0,1484	0,1460	0,124
33	—120	—124	8,0	8,2	0,1928	0,1884	0,160
34	—120	—124	4,3	4,2	0,1463	0,1442	0,122
35	—120	—124	7,1	7,6	0,1642	0,1602	0,1358
36	—120	—124	8,7	8,1	0,1950	0,1907	0,162
37	—120	—124	9,3	9,3	0,2050	0,2000	0,170
38	—120	—124	9,6	9,9	0,2030	0,1977	0,168
39	—120	—124	6,8	7,2	0,1688	1,1650	0,140
40	—120	—122	9,1	9,0	0,2110	0,2062	0,175
41	—120	—122	6,8	7,2	0,1688	0,1650	0,140
17	—130	—133	9,8	8,4	0,900	0,896	0,432
16	—130	—133	9,9	8,1	1,423	1,419	0,683
42	—130	—133	0,4	0,3	0,0823	0,0821	0,070
43	—130	—131	1,3	1,3	0,1338	0,1331	0,113
44	—130	—131	2,1	2,1	0,1678	0,1667	0,141
45	—130	—131	3,3	3,4	0,2073	0,2055	0,174
46	—130	—131	3,3	4,0	0,2120	0,2100	0,178
47	—130	—131	4,8	4,2	0,2427	0,2450	0,207
55	—140	—143	1,0	0,50	0,3158	0,3155	0,155
57	—140	—143	0,9	1,1	0,3200	0,3194	0,157
58	—140	—141	2,6	2,5	0,5900	0,5887	0,297
59	—140	—143	4,5	4,1	1,5900	1,5679	0,790
60	—140	—141	3,4	3,6	0,9870	0,9851	0,497
61	—140	—141	1,6	1,7	0,3650	0,3641	0,192
62	—140	—140	2,1	2,2	0,4480	0,4468	0,236
64	—150	—150	1,0	0,8	0,8180	0,8176	0,487
65	—150	—149	1,2	1,0	1,1630	1,1635	0,615
66	—150	—149	1,2	1,0	1,1280	1,1275	0,593
67	—150	—149	0,6	0,6	0,5620	0,5617	0,296

Как видно из табл. 1, понижение температуры вызывает увелич адсорбции. При более низких температурах были сняты изотермы адс ции, полученные в зависимости от изменения равновесного проц озона в смеси. Изотермы представлены на рис. 5.

Устойчивое адсорбционное равновесие озона на силикагеле устанавливается в течение разного промежутка времени в зависимости от температуры, при которой ведется адсорбция. Так при температурах от —80 до —130° оно было равно 1 часу. Чем ниже температура, тем медленнее устанавливалось равновесие. При температурах —140 и —150° оно достигалось соответственно за 3 и 6 час.

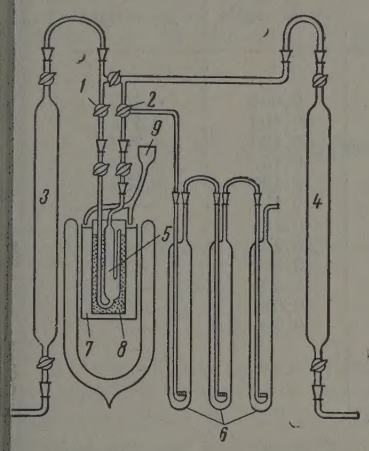


Рис. 4

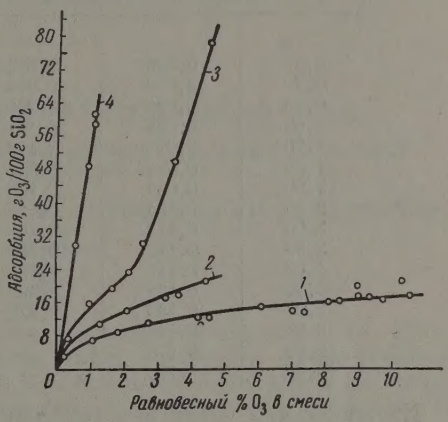


Рис. 5

Рис. 4. Схема адсорбционного узла установки для адсорбции озона на силикагеле: 1 — 2 — краны; 3 — 4 — газовые пипетки; 5 — адсорбер; 6 — ловушки; 7 — криостат; 8 — алюминиевые опилки; 9 — воронка для подачи азота

Рис. 5. Изотермы адсорбции озона на силикагеле при разных температурах: 1 — при —120°; 2 — при —130°; 3 — при —140°; 4 — при —150°

При температуре —120° была изучена адсорбция озона в широком интервале концентраций озона в равновесной смеси, т. е. от 0 до 10%. Абсолютные адсорбированные количества, соответствующие различным равновесным концентрациям, даны в табл. 2.

Изотермы при —130 и —140° изучены лишь в пределах равновесных концентраций озона от 0 до 4,5 объемн. %. Для более концентрированных смесей не удавалось достичь равновесия даже в течение большого промежутка времени, причем получающиеся результаты не были воспроизводимы.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции озона на силикагеле, изученные при разных температурах и представленные на рис. 5, различаются между собой как по внешнему виду, так и по характеру зависимости адсорбции от увеличения процента озона в равновесной смеси. Изотерма при —120° по форме напоминает типичную лэнгмюровскую кривую. Она плавно поднимается с начала координат и сравнительно мало затем изменяется с ростом равновесного процента озона в смеси, достигая насыщения при 7—8%, равного в среднем 0,150 г O_3/г SiO_2.

По мере снижения температуры наблюдаются изменения в характере кривых, которые все более приближаются к прямолинейному виду. Это особенно характерно для изотермы при —150°, которая от начала координат круто поднимается вверх. В то время как для температуры —120° адсорбция озона изучена в широком интервале равновесных концентраций (от 0 до 10 объемн. %), для более низких температур сделать это не представилось возможным.

Таблица 2

Сопоставление количеств озона, адсорбированных при разных температурах из одинаковых равновесных смесей

Равновесный % озона в газе	Количество адсорбированного озона, $\frac{г\ O_3}{г\ SiO_2}$			
	при —120°	при —130°	при —140°	при —150°С
0,3	0,036	0,052	0,064	0,100
0,5	0,050	0,076	0,100	0,174
0,75	0,062	0,090	0,130	0,260
1,00	0,068	0,102	0,157	0,487
1,20	0,074	0,112	0,166	0,605
1,50	0,082	0,122	0,184	—
2,00	0,094	0,138	0,224	—
2,50	0,104	0,154	0,290	—
3,00	0,112	0,168	0,390	—
3,50	0,118	0,180	0,500	—
4,00	0,122	0,196	0,620	—
4,50	0,125	0,208	0,790	—
5,00	0,130	0,220	—	—
6,00	0,146	—	—	—
9,00	0,175	—	—	—
10,00	0,175	—	—	—

Изотермы при —130 и —140° изучены лишь для равновесных кон центраций озона до 4,0 — 4,5%. Попытки работать при более высоких концентрациях не дали положительных результатов, так как находи мые величины адсорбции имели случайный характер и повторными опы тами не воспроизводились.

Что касается температуры —150°, то здесь вообще не удалось пойти выше 1,2% озона в смеси. Это обстоятельство связано с тем фактом, что как показали проведенные по формуле Шпангенберга [4] расчеты зави симости упругости паров озона от температуры, при низких температурах порядка —140 и —150° упругость насыщенного пара озона настолько мала, что наступает капиллярная конденсация.

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что с понижением температуры адсорбция озона на силикагеле увеличива ется. Если при —120° из 1%-ной равновесной смеси она составляет в среднем 0,07 *г* озона на 1 *г* силикагеля, то при —140° увеличивается до 0,157 *г* (табл. 2). При дальнейшем снижении температуры наблюдается очень резкое увеличение адсорбции. Как видно из табл. 2, при —150° количество озона, адсорбированное 1 *г* силикагеля из 1%-ной равновес ной смеси, составляет уже 0,487 *г*. Этот факт дает возможность вести про цесс десорбции озона при небольшом повышении температуры в сис теме и, следовательно, легко производить выделение концентрированного озона из газовой фазы при помощи адсорбционно-десорбционного цикла.

Выводы

1. Изучена адсорбция озона на силикагеле из потока озоно-кислород ной смеси при низких температурах. Получены изотермы адсорбции при —120, —130, —140 и —150°.

2. Установлено, что адсорбция озона на силикагеле возрастает с пони жением температуры от —120 до —150° в 7—8 раз.

3. Адсорбция силикагелем позволяет получать концентрированный озон в состоянии, удобном для использования в химических целях.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
15. VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

E. Briner, u. A. Lachmann, Helv. chim. acta, 26, 346, 1943. Chem. Abstr., 37, 6532, 1943.
A. Magnus u. Grähling, Z. phys. Chem., A 145, 27, 1929; Chem. Abstrs., 24, 1007, 1930.
A. Ladenburg, Zbl., 1, 477, 1903; Ber., 36, 115, 1903; F. P. Tredwell u. E. Anneler, Zbl., 1, 396, 1906; O. Brunck, Zbl., 11, 1022, 1903; Z. angew. Chem., 16, 894, 1903; A. Ladenburg u. R. Quasig, Zbl. 1, 1340, 1901; Ber., 34, 1184, 1901.
A. L. Spangenberg, Z. phys. Chem., 119, 419, 1926.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE.

VIII. A STUDY OF THE ADSORPTION OF OZONE ON SILICA GEL AT VARIOUS TEMPERATURES

N. I. Kobozev, E. N. Eremin, M. G. Terekhova and *A. N. Mal'tsev*

(Moscow)

Summary

The adsorption of ozone on silica gel at low temperatures, from —80 to —150°, has een studied by means of a flow method. It has been found on passing ozone-oxygen ixtures through a specially treated silica gel that the adsorption of ozone on the gel in-eases on lowering the temperature. The ozone-oxygen mixture was prepared in a silent ischarge and without preliminary separation was passed through the silica gel cooled the predetermined temperature until equilibrium was established. Adsorption isotherms ith respect to the equilibrium percentage of ozone in the mixture were obtained at the mperatures — 120, —130, —140 and — 150°C.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ ПУТЕМ СМЕНЫ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ

А. Н. Мосевич, Б. П. Никольский, В. И. Парамонова и Е. Л. Мордберг

В работах Н. А. Шилова и его школы [1—5] были изучены адсорбционные свойства угля, в частности адсорбция углем электролитов из растворов. А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками была обнаружена [6, 7] зависимость адсорбционных свойств угля по отношению к электролитам от присутствия адсорбированных углем газов, определяющих электродное поведение угля. Нанесение незначительных количеств платины на поверхность активированного угля сообщает ему способность поглощать из раствора катионы в водородной атмосфере, а при смене газовой атмосферы на кислородную или воздушную — поглощать из раствора анионы. По А. Н. Фрумкину, роль нанесенной на уголь платины сводится к тому, что она способствует действию угля как водородного электрода [8]. Адсорбция простейших ионов (некоторых щелочных или щелочно-земельных металлов) на угле в водородной атмосфере носит электростатический характер и определяется величиной заряда поверхности. Была доказана [9, 10] линейная зависимость величины адсорбции на угле от его потенциала в широкой области значений pH раствора. Помимо электростатической адсорбции на угле может иметь место специфическая адсорбция ионов, которая возникает не в силу простого электростатического взаимодействия зарядов, а в результате действия каких-либо других сил (сил атомного взаимодействия, сил ван-дер-Ваальса и др.). В этом последнем случае ионы адсорбируются на угле независимо от заряда поверхности и газовой атмосферы [2, 11]. Д. Н. Стражеско и Б. Е. Тартаковская [12] проводили наблюдения за адсорбцией HCl параллельно в водородной и воздушной атмосферах из водных и неводных растворов. Эти наблюдения давали им возможность судить о характере адсорбции изучаемого электролита на угле. По-видимому, отличить электростатическую адсорбцию от специфической можно по полноте десорбции исследуемого иона при смене газовой атмосферы. Полнота десорбции может дать некоторые указания относительно состояния вещества в растворе. Д. Н. Стражеско и сотрудники [13] использовали десорбируемость ионов при смене газовой атмосферы для целей препаративной химии. В их опытах ионы десорбировались в раствор, отличный от раствора, из которого проводилась адсорбция. В своей работе они применяли радиоактивные индикаторы.

Цель настоящей работы заключалась в изучении адсорбции и десорбции ионов Cs^+ и Br^- беззольным активированным платинированным углем из одной и той же пробы раствора путем смены газовой атмосферы над раствором. Адсорбция проводилась в основном из буферных растворов.

Экспериментальная часть

Методика. Беззольный уголь, применявшийся в нашей работе, приготовляли карбонизацией фенолформальдегидной смолы. Способы приготовления, активирования угля, а также методика нанесения платины на уголь подробно описаны в литературе [7, 14, 15]. Применявшийся нами уголь имел обгар ~ 50%, содержание золы не пре-

ало 0,05% от веса угля. Нанесенная на поверхность угля платина составляла 5% от веса угля. Для работы брали фракцию угля с диаметром частиц от 1 до 2 *мм*.

Рабочие растворы электролитов приготовляли сливанием рассчитанных объемов ее концентрированных (начальных) растворов отдельных компонентов и их разведе- м водой. Как правило, начальные растворы приготовляли растворением навесок екристаллизованных веществ в бидистиллате. Концентрацию электролита в этих творах дополнительно определяли аналитическим путем. В рабочие растворы после готовления их из начальных добавляли соответствующие радиоактивные изотопы, еряли активность исходного раствора и раствора после установления адсорбционно- авновесия, и по изменению активности определяли величину адсорбции или десорб- исследуемого иона. В нашей работе мы применяли радиоактивные изотопы Cs^{134} Br^{82}*. Радиохимическую чистоту Cs^{134} проверяли по кривой поглощения β-лучей, — по периоду полураспада. Измерение ак- ности Cs^{134} и Br^{82} производили в тонкостенных етах на γ-счетчике. Точность радиометричес- измерений в этих условиях составляла 2 — . При работе с бромом (Br^{82}) вводили по- вку на распад.

Опыты по адсорбции и десорбции проводи- в специально сконструированных нами сосу- , устройство которых позволяло легко произ- ить процессы адсорбции и десорбции в одной ой же пробе раствора. В сосуд (рис. 1) насы- и навеску платинированного угля и наливали еделенный объем раствора. Сосуд закрывали тертой пробкой с трубкой, которая одновре- но служила и пипеткой для отбора проб (*2* на . 1). К сосуду присоединяли каучуковыми емычками** два трехходовых крана *7* и *8*. я создания водородной атмосферы через трой- *11* к системе подводили водород, который, ходя последовательно через краны *7*, *6* и *8* направлении, указанном на рис. 1 сплошной елкой), насыщал всю систему. Перемешивание твора и угля производили газом, что способ- овало более быстрому наступлению адсорбци- ого равновесия. Для отбора проб производили тветствующие изменения положения кранов *8*, и водородом же раствор вытесняли из уда в пробку-пипетку (пунктирная стрелка рис. 1) до метки *3*. Частицы угля полностью авались в адсорбционном сосуде. Раствор пи- кой переносили в кювету для измерения ивности. Указанный способ давал возмож- ть производить отбор проб в атмосфере того а, которым производилось насыщение си- мы.

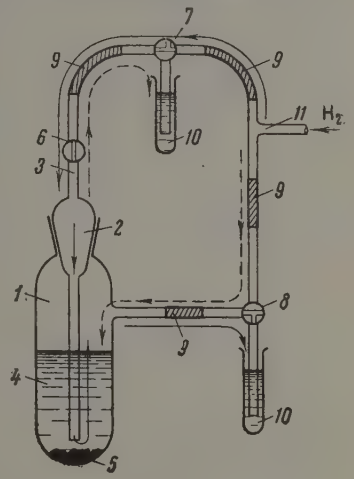


Рис. 1. Адсорбционно-десорбционный сосуд: *1* — сосуд; *2* — пробка-пипетка; *3* — метка на пробке-пипетке; *4* — исследуемый раствор; *5*—уголь; *6* — двухходовый кран; *7* и *8*— трехходовые краны; *9* — каучуковые перемычки; *10* — пробирки с водой; *11* — тройник.

В наших опытах мы пользовались электролитическим водородом и атмосферным духом, очищенным от CO_2 и пыли путем пропускания его через трубку с натронной естью, барботер с концентрированным раствором NaOH и трубку со стеклянной ва- . Воздух протягивали через сосуд при помощи водоструйного насоса. Для предотвра- ния потери жидкости из растворов в сосудах при продувании через них газов очи- нный газ (водород или воздух), перед тем как пройти через сосуд, барботировали ез склянку с дистиллированной водой или раствором, близким по составу к рас- рам в адсорбционных сосудах***.

Если несколько отдельных сосудов соединить последовательно между собой по еме, изображенной на рис. 2, то можно производить отбор пробы раствора из одного уда, не нарушая прохождения тока газа через остальные. В наших опытах мы поль- ались системой из четырех сосудов. Измерения pH растворов производили на элект- метрической установке при помощи стеклянного электрода.

Описанная аппаратура позволяла производить наблюдения за адсорбционно-де- бционными изменениями в одной и той же пробе раствора продуванием через си- му попеременно или водорода, или воздуха.

Адсорбция ионов цезия. Предварительные опыты пока- ли, что во всех случаях для установления адсорбционного равновесия

* Характеристику этих изотопов см. [16].

** Как показали наши опыты, ограниченное применение каучуковых перемычек влияет на правильность результатов.

*** Ввиду сравнительно низких концентраций исследуемых растворов такая за- на раствора дистиллированной водой возможна.

при продувании через сосуд водорода достаточно двух часов, для десорб ции — одного часа.

В табл. 1 представлена зависимость адсорбированного из раствор $CsNO_3$ количества цезия от его концентрации. Из данных таблицы сле дует, что количество цезия, адсорбированного в атмосфере водорода возрастает с увеличением концентрации его в растворе. Это находитс

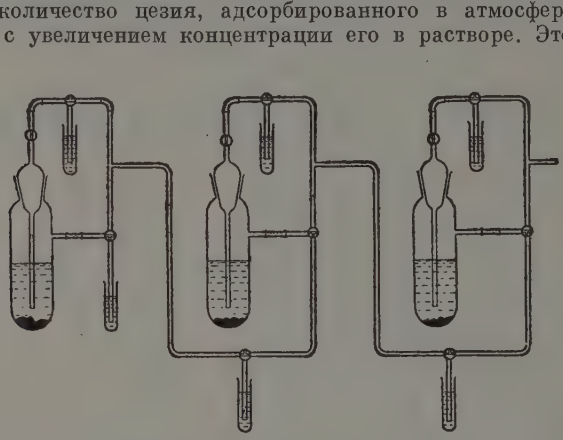


Рис. 2. Схема одновременного использования нескольких адсорбционно-десорбционных сосудов

в соответствии с данными С. Петрова, Р. Бурштейн и Т. Киселевой [17] Адсорбция цезия сопровождается подкислением раствора, которое выра жено тем сильнее, чем больше адсорбировано цезия. Десорбция цезия в тот же раствор производилась сменой водородной атмосферы на воз душную и происходила полностью, что указывало на электростатический

Таблица 1

Зависимость адсорбции иона цезия на угле в водородной атмосфере от его концентрации из раствора нитрата цезия

(Объем раствора 30 *мл*, навеска угля 0,5 *г*, время продувания водорода 2 часа, время продувания воздуха 1 час)

№ опыта	Исходный раствор		После продувания водорода					После продувания воздуха		
	c_{Cs}	a	pH	a	% адс.	c_{Cs}	g_{Cs}	pH	a	% дес.
1	$5{,}0\cdot10^{-5}$	1830	4,3	785	57	$2{,}1\cdot10^{-5}$	0,0017	—	1835	100
2	$3{,}3\cdot10^{-3}$	3150	3,4	2580	17	$2{,}7\cdot10^{-3}$	0,034	8,5	3120	99
3	$3{,}3\cdot10^{-3}$	1785	3,4	1455	18	$2{,}7\cdot10^{-3}$	0,036	8,5	3795	100
4	$8{,}0\cdot10^{-3}$	3130	3,5	2860	9	$7{,}3\cdot10^{-3}$	0,044	11,1	3100	99
5	$8{,}0\cdot10^{-3}$	1820	3,4	1625	11	$7{,}1\cdot10^{-3}$	0,052	10,7	1780	99
6	$3{,}3\cdot10^{-2}$	3640	—	3460	5	$3{,}1\cdot10^{-2}$	0,100	—	3650	100
7	$3{,}3\cdot10^{-2}$	3435	—	3285	5	$3{,}1\cdot10^{-2}$	0,100	десорбции не производилось		

Примечание: В таблицах приняты следующие обозначения: c_{Cs} и c_{Na} — концентрации ионов цезия и натрия в растворе в *г-экв/л*; a — радиоактивность раствора в имп/мин; g_{Cs} — количество поглощенного иона цезия в *мг/экв* на 1 угля; % адс. — адсорбция цезия (или брома) в процентах от исходного количества % дес. — радиоактивность раствора после десорбции в процентах от радиоактивности исходного раствора; n — число адсорбционно-десорбционных циклов.

Поглощенное количество цезия g_{Cs} рассчитывалось на основании изменения ра диоактивности раствора.

Таблица 2

Зависимость адсорбции иона цезия от pH на угле в водородной атмосфере из буферных растворов

(Объем раствора 30 *мл*, навеска угля 1 *г*, время продувания водорода 2 часа, время продувания воздуха 1 час)

	Исходный раствор		n	После продувания водорода				После продувания воздуха, % дес.
	Состав раствора	c_{Cs}		pH	% адс.	c_{Cs}	g_{Cs}	
1	$CH_3COOH + CsOH$	0,01	1	4,54	14	0,0086	0,043	101
2	$H_3BO_3 + Cs_2B_4O_7 + CsCl$	0,01	1	5,88	25	0,0075	0,076	100
3	$H_3BO_3 + Cs_2B_4O_7$	0,01	1	8,19	41	0,0059	0,122	100
4	$CH_3COOH + CsOH$	0,05	1	4,55	4	0,048	0,06	101
			2	4,56	4	0,048	0,06	100
5	$H_3BO_3 + Cs_2B_4O_7 + CsCl$	0,05	1	6,19	7	0,046	0,11	100
			2	6,00	6	0,047	0,10	—
6	$H_3BO_3 + Cs_2B_4O_7$	0,05	1	8,44	11	0,044	0,16	100
			2	8,49	10	0,044	0,15	100

арактер адсорбции цезия. При этом наблюдалось подщелачивание аствора.

Все последующие опыты по исследованию адсорбции цезия на угле роводились с буферными растворами.

В табл. 2 представлена зависимость величины адсорбции ионов цезия т pH раствора при исходных концентрациях цезия $c_{Cs} = 0{,}01\ N$ и $c_{Cs} = 0{,}05\ N$. Из данных табл. 1 следуот, что количество адсорбированного езия увеличивается с возрастанием еличины pH раствора, причем завиимость адсорбции от pH имеет лиейный характер. Приближенный асчет, проведенный нами на осноании данных табл 2, показывает, то в соответствии с требованиями еории ионного обмена [18, 19] увеичение концентрации иона цезия в астворе в ~ 7 раз при постоянном оличестве поглощенного углем цеия pH равновесного раствора возастает на 0,9 (вместо 0,80). Во всех лучаях при смене газовой атмосфеы наблюдалась полная десорбция езия в раствор даже тогда, когда дсорбционно-десорбционный цикл ыл повторен дважды (опыты № 4 6).

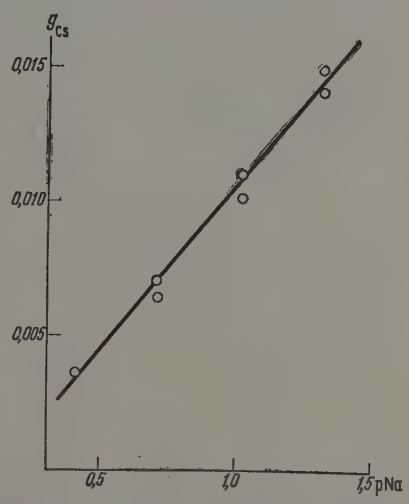


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции цезия от pNa ($= -\lg c_{Na}$) из буферных растворов при $c_{Cs} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}\ N$ и pH = 8,3

В табл. 3 и на рис. 3 и 4 предтавлены данные по адсорбции цеия из буферных растворов в приутствии постороннего иона (натрия).

Из данных табл. 3 следует, что в тех случаях, когда концентрация атрия в растворе остается постоянной ($4{,}92 \cdot 10^{-2} - 4{,}69 \cdot 10^{-2} N$), адсорбция езия увеличивается с возрастанием концентрации его в растворе. В слуае же, когда концентрация цезия и pH раствора остаются постоянными, концентрация натрия меняется, увеличение этой концентрации снижает еличину адсорбции ионов цезия. Как это видно из рис. 3, зависимость дсорбции ионов цезия от p Na ($= -\lg c_{Na}$) при таких условиях носит

Таблица 3

Влияние многократной смены газовой атмосферы на адсорбцию и десорбцию иона цезия из буферных растворов, содержащих смесь ионов цезия и натрия

(Объем раствора 30 *мл*, навеска угля 1 *г*, время продувания водорода 2 часа, время продувания воздуха 1 час, общая концентрация катионов в исходном растворе 0,05 *N*, состав буферного раствора $H_3BO_3+Cs_2B_4O_7+Na_2B_4O_7$)

№ опыта	Исходный раствор				n	После продувания водорода				После продувания	
	c_{Cs}	c_{Na}	pH	a		a	% адс.	c_{Cs}	g_{Cs}	a	% дес.
1	$7{,}8\cdot10^{-4}$	$4{,}92\cdot10^{-2}$	8,50	2222	1	1724	22	$6{,}1\cdot10^{-4}$	0,0058	2204	99
					2	1734	22	$6{,}1\cdot10^{-4}$	0,0058	2225	100
					3	1705	23	$6{,}0\cdot10^{-4}$	0,0060	2242	101
2	$7{,}8\cdot10^{-4}$	$4{,}92\cdot10^{-2}$	8,50	2864	1	2278	20	$6{,}2\cdot10^{-4}$	0,0055	2818	98
					2	2247	22	$6{,}1\cdot10^{-4}$	0,0058	2873	100
					3	2258	22	$6{,}1\cdot10^{-4}$	0,0058	2933	102
3	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$4{,}69\cdot10^{-2}$	8,50	2334	1	1956	16	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,015	2335	100
					2	1916	18	$2{,}5\cdot10^{-3}$	0,017	2320	99
					3	1937	17	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,016	2306	99
					4	1967	16	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,015	2373	102
4	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$4{,}69\cdot10^{-2}$	8,50	3118	1	2606	16	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,015	3122	100
					2	2572	17	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,016	3070	99
					3	2598	17	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,016	3128	100
					4	2625	16	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,015	3124	100

линейный характер. В случае, если концентрации ионов цезия и натрия в растворе остаются постоянными, а меняется величина pH раствора (рис. 4), адсорбция цезия линейно возрастает с увеличением pH. Из данных, представленных в табл. 3, следует, что при многократной смене газовой атмосферы наблюдается воспроизводимость адсорбции и полнота десорбции.

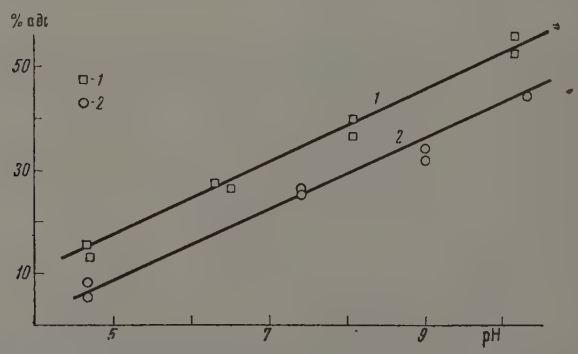


Рис. 4. Зависимость адсорбции цезия от pH буферных растворов в присутствии иона натрия, $c_{Cs} = 5\cdot10^{-3}$ *N*: *1* — $c_{Na}=0{,}083\ N$; *2* — $c_{Na}=0{,}033\ N$

Адсорбция ионов брома. Данные опытов, в которых мы наблюдали за адсорбцией ионов Br^- на платинированном угле, представлены в табл. 4. В первых двух параллельных опытах наблюдалась адсорбция брома из раствора 0,002 *N* KBr. В четырех последующих опытах адсорбция производилась из ацетатных буферных растворов. В каждом из буферных растворов концентрация KBr была 0,002 *N*. Во всех опытах адсорбция наблюдалась в том случае, когда через раствор продувался воздух. При продувании через систему водорода бром количественно

Таблица 4

Адсорбция иона брома на угле в воздушной атмосфере из небуферного и буферных растворов

(Объем раствора 30 *мл*, навеска угля 1 *г*, концентрация KBr во всех растворах 0,002 *N*, время продувания воздуха 2 часа, время продувания водорода 2 часа)

№ опыта	Исходный раствор			После продувания воздуха			После продувания водорода	
	Состав раствора	pH	*a*	pH	*a*	% адс.	*a*	% дес.
1	KBr	—	2874	—	1377	52	2869	100
2	KBr	—	2956	—	1386	53	2929	99
3	CH_3COOH +	4,35	3174	4,52	2830	10	3146	99
4	+ CH_3COONa + KBr	4,35	3540	4,53	3156	11	3546	100
5		3,39	2645	3,57	1969	26	2648	100
6		3,39	2442	3,58	1816	28	2451	100

десорбировался с угля в раствор. Из имеющихся данных видно, что более низкое значение pH соответствует большей адсорбции брома. Все сказанное свидетельствует об электростатическом характере адсорбции иона брома на платинированном угле.

Выводы

1. Сконструирован прибор, позволяющий производить исследования адсорбции и десорбции ионов активированным платинированным углем в одной и той же пробе раствора путем смены газовой атмосферы (водородной на воздушную или наоборот).

2. Проведенные нами опыты по адсорбции ионов цезия и брома показали, что адсорбция этих ионов носит электростатический характер: наблюдается воспроизводимость адсорбции и десорбции при смене газовой атмосферы и линейная (в пределах точности опыта) зависимость от pH. Присутствие в растворе постороннего иона (натрия) снижает адсорбцию ионов цезия на угле в атмосфере водорода тем больше, чем больше концентрация ионов натрия.

3. Исследованные нами некоторые закономерности адсорбции ионов на беззольном активированном платинированном угле идентичны с соответствующими закономерностями ионного обмена на катионитах и анионитах.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 2 VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, Вестн. Ломон. физ.-хим. о-ва, 1, № 1, 1919; Z. Phys. Chem., 94, 25, 1920.
2. Н. А. Шилов, К. В. Чмутов, Z. Phys. Chem., 133, 188, 1928.
3. М. М. Дубинин, ЖРФ-ХО, ч. хим., 60, 855, 951, 1928; Z. Phys. Chem., 135, 24, 1928.
4. М. Л. Чепелевецкий, Z. Phys. Chem., 136, 34, 1928.
5. Н. А. Шилов, Е. Шатуновская, К. В. Чмутов, Z. Phys. Chem., A 149, 211, 1930; A150, 31, 1930.
6. А. Н. Фрумкин, А. А. Донде, Ber., 60, 1816, 1927; Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 8, 3, 1928.
7. Б. Брунс, А. Фрумкин, Z. Phys. Chem., A141, 141, 1929.
8. С. Левина, А. Фрумкин, А. Лунев, Acta Phys.-chim. URSS, 3, 397, 1935; Ж. физ.химии, 7, 664, 1936.
9. Б. Брунс, Р. Бурштейн, А. Федотов, М. Лившиц, Acta Phys-chim. URSS, 8, 47, 1938; Ж. физ. химии, 11, 7, 1938.
10. Б. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, 14, 441, 1940.
11. Д. Н. Стражеско, В. Н. Бронштейн, Укр. хим. ж., 15, 53, 1949.

12. Д. Н. Стражеско, Б. Е. Тартаковская, Докл. АН СССР, 98, 107, 1954.
13. Д. Н. Стражеско, В. А. Луненок, Л. Л. Червяцова, Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии», 1955, стр. 107.
14. Б. Брунс, Е. Поз, А. Городецкая, Ф. Перельман, Ж. физ. химии, 3, 97, 1932.
15. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии, 23, 469, 1949.
16. В. Бочкарев, И. Керим-Маркус, М. Львова, Я. Пруслин, Измерение активности источников бета- и гамма-излучений, стр. 139—141, 147—151, 1953.
17. С. Петров, Р. Бурштейн, Т. Киселева, Ж. физ. химии, 13, 1156, 1939.
18. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Успехи химии, 8, 1535, 1939.
19. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Уч. зап. ЛГУ, Сер. хим. н., вып. 12, 112, 1953.

INVESTIGATION OF ADSORPTION ON PLATINIZED CARBON BY CHANGE OF THE GASEOUS ATMOSPHERE

A. N. Mosevich, B. P. Nikol'skiĭ, V. I. Paramonova and *E. L. Mordberg*

(Leningrad)

Summary

The adsorption of cesium and bromine ions on platinized ashless activated carbon from aqueous solutions in hydrogen and air atmospheres has been investigated. A method has been developed for carrying out the adsorption-desorption measurements in a single sample of solution on change in the gaseous atmosphere. The adsorption and desorption studies were carried out both in the absence and in the presence of a buffer, as well as in the absence and in the presence of foreign ions. The adsorption of cesium and bromine ions on platinized carbon has been shown to bear an electrostatic character and to obey the basic laws of ion exchange on exchangers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА, РАВНОВЕСНОГО С ТВЕРДОЙ ДВУОКИСЬЮ КРЕМНИЯ

Ан. Н. Несмеянов и Л. П. Фирсова

Давление насыщенного пара над твердой двуокисью кремния было мерено эффузионным методом Кнудсена.

Для опытов по измерению давления пара использовались препараты O_2 марки «Кальбаум» и образцы, приготовленные прокаливанием метаемниевой кислоты. По данным спектрального анализа эти препараты до окаливания содержали примеси Ti, Al, Cu, Ag, Mg, после прокаливания них были обнаружены следы Al, Mg и Ti. Для определения количества имесей в образцах 10 *г* препарата обрабатывались плавиковой кислотой. хой остаток после отгонки SiF_4 не превышал 0,2 *мг*, т. е. общее колиство примесей было не более $2 \cdot 10^{-3}$%. По данным колориметрического ализа образцы содержали не менее 99,68% SiO_2. Рентгеновским анали-м было установлено, что прокаленное вещество являлось α-тридитом.

Измерение давления пара над твердой двуокисью кремния было проодено в интервале температур 1600—1754° K. Измерения производились тегральным вариантом эффузионного метода. Тип приборов и вакуумй установки описан в предыдущих работах [1, 2]. Нагрев эффузионных мер, изготовленных из молибдена, тантала или платины, производился ками высокой частоты, причем температура поддерживалась постоянной время опыта с точностью до $\mp 1{,}5°$. Измерялась температура платинатино-родиевой термопарой, прокалиброванной непосредственно в иборе в условиях опыта по точкам плавления Ag, Cu, Au.

Испарившееся вещество конденсировалось на кварцевом колпаке, лаждаемом водой. Внутренняя поверхность колпака покрывалась слоем иезона-W или пленками из полиэтилена и полистирола. В случае полиленовых или полистироловых покрытий пленка смывалась бензолом после отгонки растворителя сухой остаток сжигался и прокаливался. осле его сплавления с NaOH содержание кремния в щелочном плаве опреялось колориметрическим анализом. В случае покрытий приемника иезоном-W двуокись кремния смывалась с него горячим 40% раствором OH. Количество кремния в растворе определялось тем же колориметриским методом, основанным на восстановлении солью Мора в слабокислой еде кремниймолибденового комплекса $H_4\,[Si\,(MoO_{10})_4] \cdot xH_2O$ [3].

Непосредственно из данных колориметрического анализа определяось количество кремния в конденсате, и отсюда рассчитывалась суммарая скорость эффузии всех компонентов пара G. Величины G приведены табл. 1. Дальнейшая обработка экспериментальных данных проводиась с учетом диссоциации двуокиси кремния при испарении на SiO и слород.

При предположении, что в состав пара входят только молекулы SiO кислорода, т. е. не учитывая молекул SiO_2, которые в очень малом колиестве находятся в паре, была рассчитана теплота образования окиси ремния в газообразном состоянии. Расчет производился следующим бразом.

Таблица

Суммарная скорость эффузии

T, °К	Время, *сек*	Площадь, 10^3 *см*^{2}	Вес конденсата, 10^5 *г*	Скорость эффузии 10^7 *г/см*^{2}*сек*	T, °К	Время, *сек.*	Площадь, 10^3 *см*^{2}	Вес конденсата, 10^5 *г.*	Скоро эффуз 10^7 *г/см*
1739	3600	1,01	6,25	17,2	1754	3600	1,01	5,64	15,5
1727	4200	1,01	4,50	10,6	1736	3600	1,01	5,31	14,6
1710	3600	1,01	3,53	9,72	1724	3600	1,01	5,60	15,4
1708	4200	1,08	3,77	8,31	1713	3600	1,08	4,48	11,4
1705	4200	1,08	3,81	8,41	1710	2760	1,08	3,40	11,4
1698	4200	1,01	2,59	6,11	1695	3300	1,08	3,00	8,4
1692	3900	1,08	1,91	4,53	1660	3900	1,08	2,66	6,3
1683	4200	1,01	2,05	4,83	1658	4200	1,01	2,63	6,2
1673	6600	1,08	3,06	4,29	1637	7200	1,01	2,78	3,8
1667	6600	1,01	2,30	3,45	1617	14400	1,01	3,00	2,0
1663	7200	1,01	2,59	3,56	1610	18000	1,01	2,85	1,5
1653	7200	1,01	2,45	3,37	1601	9000	1,01	2,73	3,0

Константа равновесия реакции:

$$SiO_2\,(\text{тридимит}) = SiO_{(г)} + x\,O_{(г)} + {}^1/_2\,(1-x)\,O_{2(г)}\,;$$

где x — степень диссоциации O_2;

$$K_p = p_{SiO}\,p_0^x \cdot p_{O_2}^{1/2(1-x)},$$

где p — парциальные давления компонентов пара, равные:

$$p_{SiO} = 2{,}256 \cdot 10^{-2}\,\frac{n_{SiO}\,M_{SiO}}{st}\sqrt{\frac{T}{M_{SiO}}}\,;$$

$$p_O = 2{,}256 \cdot 10^{-2}\,\frac{n_{SiO} \cdot x M_O}{st}\sqrt{\frac{T}{M_O}}\,;$$

$$p_{O_2} = 2{,}256 \cdot 10^{-2}\,\frac{n_{SiO}\,{}^1/_2\,(1-x)\,M_{O_2}}{st}\sqrt{\frac{T}{M_{O_2}}}\,.$$

n_{SiO} — число испарившихся молей SiO, равное числу продиссоциировавших молей SiO_2.

Константа равновесия реакции $O_2 = 2O$:

$$K'_p = \frac{p_0^2}{p_{O_2}} = \frac{x^2}{1-x}\,n_{SiO}\sqrt{T} \cdot 6{,}38 \cdot 10^{-2}.$$

Подставляя в это квадратное уравнение табличные значения K'_p и экспериментально определенные значения n_{SiO} и решая его относительно x находим степень диссоциации молекулярного кислорода и затем по формулам (2), (3) и (4) — величины p_{SiO}, p_O и p_{O_2}. Подставляя полученные величины парциальных давлений компонентов в формулу (1), мы рассчитывали величину K_p, которую вместе с табличными значениями $\Delta\Phi$ и теплотами образования $\Delta H\,(SiO_2, (тв)\ 0°\,K) = 208{,}812$ и $\Delta H\,(O, газ\ 0°\,K) = 58{,}586$ *ккал/моль* отдельных компонентов, предоставленными на ИГИ АН СССР, использовали для расчета значения теплоты образования $SiO_г$ обычным методом. Полученные величины приведены в табл. 2.

Относительно расчета нужно сказать, что его существенным недостатком может являться исходное положение о пренебрежимо малом

Таблица 2

Теплота образования газообразной окиси кремния

p_{SiO}	K_p	x	$-\lg K$	$\Delta\Phi'$	$\Delta H_{реакц}$	$x\Delta H_{(O,\,г,\,0°K)}$	$\Delta H_{(SiO,\,г,\,0°K)}$	$\Delta\bar{H} - \Delta H$
$24\cdot10^{-8}$	$4,333\cdot10^{-9}$	$8,353\cdot10^{-1}$	11,1038	64,0380	199,7149	10,7523	19,849	0,676
$41\cdot10^{-8}$	$3,547\cdot10^{-9}$	$2,1455\cdot10^{-1}$	11,5629	64,5243	203,0391	12,5696	18,343	2,182
$76\cdot10^{-8}$	$2,425\cdot10^{-9}$	$1,8341\cdot10^{-1}$	11,5033	64,0716	199,5674	10,7453	19,990	0,535
$30\cdot10^{-8}$	$2,330\cdot10^{-9}$	$1,9538\cdot10^{-1}$	11,6603	64,2505	200,8666	11,4465	19,392	1,133
$96\cdot10^{-8}$	$2,194\cdot10^{-9}$	$1,8798\cdot10^{-1}$	11,6230	64,4434	200,5516	11,0130	19,273	1,252
$58\cdot10^{-8}$	$1,902\cdot10^{-9}$	$2,0729\cdot10^{-1}$	11,9243	64,4390	202,0617	12,1443	18,894	1,631
$38\cdot10^{-9}$	$1,658\cdot10^{-9}$	$2,2676\cdot10^{-1}$	12,2137	64,7349	204,0889	13,2850	18,008	2,517
$81\cdot10^{-9}$	$1,354\cdot10^{-9}$	$1,9619\cdot10^{-1}$	12,0554	64,2949	201,0438	11,4940	19,262	1,263
$04\cdot10^{-9}$	$1,081\cdot10^{-9}$	$1,8541\cdot10^{-1}$	12,0846	64,1506	199,8313	10,8624	19,843	0,682
$15\cdot10^{-9}$	$9,443\cdot10^{-10}$	$1,9419\cdot10^{-1}$	12,2738	64,2886	200,7878	11,3768	19,401	1,124
$46\cdot10^{-9}$	$8,630\cdot10^{-10}$	$1,8190\cdot10^{-1}$	12,2010	64,1134	199,4607	10,6568	20,008	0,517
$84\cdot10^{-9}$	$6,892\cdot10^{-10}$	$1,6625\cdot10^{-1}$	12,1742	63,8962	197,6996	9,7399	20,852	0,327
$95\cdot10^{-8}$	$5,851\cdot10^{-9}$	$2,2833\cdot10^{-1}$	11,3451	64,6816	204,5027	13,3769	17,686	2,839
$07\cdot10^{-8}$	$4,081\cdot10^{-9}$	$1,9420\cdot10^{-1}$	11,2593	64,1989	200,8847	11,3774	19,304	1,221
$29\cdot10^{-8}$	$3,209\cdot10^{-9}$	$1,6602\cdot10^{-1}$	11,1140	64,4864	198,8455	9,7264	19,692	0,833
$72\cdot10^{-8}$	$2,574\cdot10^{-9}$	$1,7365\cdot10^{-1}$	11,3537	63,9225	198,4900	10,1735	20,496	0,029
$05\cdot10^{-8}$	$2,425\cdot10^{-9}$	$1,6671\cdot10^{-1}$	11,3148	63,8246	197,6702	9,7669	20,909	0,384
$06\cdot10^{-8}$	$1,773\cdot10^{-9}$	$1,6790\cdot10^{-1}$	11,5395	63,8933	197,7953	9,8366	20,854	0,329
$00\cdot10^{-8}$	$8,067\cdot10^{-10}$	$1,2929\cdot10^{-1}$	11,5860	63,3409	193,1473	7,5746	23,240	2,715
$18\cdot10^{-8}$	$7,713\cdot10^{-10}$	$1,2740\cdot10^{-1}$	11,5901	63,2162	192,7390	7,4639	23,537	3,012
$72\cdot10^{-9}$	$4,807\cdot10^{-10}$	$1,2852\cdot10^{-1}$	11,9283	63,3634	193,0719	7,5295	23,270	2,745
$33\cdot10^{-9}$	$3,065\cdot10^{-10}$	$1,4101\cdot10^{-1}$	12,4062	63,5760	194,5930	8,2612	22,480	1,955
$28\cdot10^{-9}$	$2,618\cdot10^{-10}$	$1,5009\cdot10^{-1}$	12,6360	63,7195	195,6742	8,7932	21,931	1,406
$26\cdot10^{-9}$	$2,137\cdot10^{-10}$	$1,5885\cdot10^{-2}$	11,9531	62,9355	188,3226	5,6175	26,107	5,582
						среднее	20,525	1,573

циальном давлении SiO_2, однако произведенные нами расчеты пока-и, что p_{SiO_2} по крайней мере на два порядка ниже p_{SiO}, следова-ьно, предположение, что весь кремний, обнаруженный на приемнике, осится к SiO, не должно вносить грубых ошибок в расчеты.

Полученная величина $\Delta H_{(SiO,г,0°K)}$ не находится в резком противоре-и с известными в литературе данными относительно теплоты образо-ия газообразной окиси кремния. Она весьма близка к данным наибо-современных и признанных работ.

Так Брюером и Мастиком [4] при изучении равновесия: SiO_2 (кристо-ит) $= SiO_{(г)} + {}^1/_2\,O_{2(г)}$ при температурах 1577—1674° С было получе-$\Delta H_{(SiO,г,25°C)} = -21,159$ *ккал/моль*. При изучении реакций $H_{2(г)} + SiO_2$ (тридим.) $= H_2O_{(г)} + SiO_{(г)}$ и $H_{2(г)} + SiO_2$ (кристобал.) $= H_2O_{(г)} + SiO_{(г)}$. Томбс и Вельх [5] нашли, что $\Delta H_{(SiO,г,25°C)}$ равно: $-26,004$ и $21,269$ *ккал/моль*. По данным П. Гельда и М. Кочнева [6], которые следовали равновесие $Si_{(тв)} + SiO_{2(тв)} = SiO_{(г)}$, $\Delta H_{(SiO,г,25°C)} = -24,6$ *ккал/моль*. Брюер и Эдвардс [7], анализируя работу этих ав-ров, считают, что в их опытах, возможно, была ошибка из-за частич-о образования твердой фазы SiO. Та же ошибка могла быть и в ана-гичной работе Шефера и Хорнла [8], по данным которых $\Delta H_{(SiO,г,25°C)} = -23,3$ *ккал/моль*. В исследованиях Грубе и Шпайделя [9], изучав-х равновесие: SiO_2 (кристобал.) $+ H_{2(г)} = SiO_{(г)} + H_2O_{(г)}$ и получивших юда $\Delta H_{(SiO,г,25°C)} = -29$ *ккал/моль*, по мнению Брюера и Эдвардса, учитывалась имевшая место побочная реакция SiO с материалом ибора, которая и привела их к неправильному результату.

Выводы

1. Измерена суммарная скорость эффузии компонентов пара, находящегося в равновесии с твердой двуокисью кремния.

2. Из данных по скорости эффузии рассчитана теплота образования газообразной окиси кремния.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 6.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых, Ж. физ. химии, 34, 841, 1960.
2. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых, Ж. физ. химии, 34, 1032, 1960.
3. Ю. И. Усатенко, Заводск. лаборатория, 15, 11, 1949.
4. L. Brewer, D. Mastik, J. Chem. Phys., 19, 834, 1951.
5. N. Tombs, A. Welch, J. Iron and Steel Inst., 172, 69, 1952.
6. П. Гельд, М. Кочнев, Ж. прикл. химии, 21, 1249, 1948.
7. L. Brewer, R. Edwards, J. Phys. Chem., 58, 351, 1954.
8. H. Schäfer, R. Hornl, Z. anorgan. Chem., 263, 261, 1950.
9. G. Grube, H. Speidel, Z. Elektrochem., 53, 341, 1949.

DETERMINATION OF THE PRESSURE OF VAPOR IN EQUILIBRIUM WITH SOLID SILICON DIOXIDE

An. N. Nesmeyanov and *L. P. Firsova* (*Moscow*)

Summary

The over all effusion rate of the components of vapor in equilibrium with solid silicon dioxide at 1601—1739°K has been determined by the integral variant of Knudsen's method, the amount of condensate in the receiver being determined colorimetrically.

From the effusion rate data and the thermodynamic potentials the heat of formation of gaseous silicon dioxide at 0°K has been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ ВИДА КРИТЕРИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. П. Гнусин, Н. И. Никонович и В. А. Галаганов

В работе, посвященной теоретическому рассмотрению вопросов моде-ирования [1], был установлен общий вид различного рода критериаль-ых уравнений применительно к электрическим полям в электролитах. ля показателя равномерности или неравномерности распределения тока электродах было получено выражение

$$T = F\left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \ldots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_{\text{к, ср}}}{\rho l_0}, \frac{\alpha_{\text{а, ср}}}{\rho l_0}\right) \qquad (1)$$

е $l_0, l_1, l_2, l_3, \ldots, l_n$ — геометрические параметры, характеризующие рму электролизера; $\alpha_{\text{к, ср}}$ и $\alpha_{\text{а, ср}}$ — усредненные значения катодной и одной поляризуемостей; ρ — удельное сопротивление электролита. качестве величины T могут быть, например, использованы

$$\frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{мин}}}; \frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{ср}}}; \frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{ср}}} \text{ и др.},$$

е D — соответствующая плотность тока.

Целью настоящей работы явилась опытная проверка уравнения (1) примере геометрически подобных щелевых ячеек. Для щелевой ячейки, скольку ее геометрическая характеристика исчерпывается одним без-змерным параметром h/l_0, представляющим собой отношение ширины h длине l_0, и поскольку влияние анодной поляризуемости на катодное спределение тока исключено, критериальное уравнение будет иметь

$$T = F\left(\frac{h}{l_0}, \frac{\alpha_{\text{к, ср}}}{\rho l_0}\right)$$

Наконец, для геометрически подобных щелевых ячеек, у которых $_0$ = const, критериальное уравнение можно записать в виде

$$T = F\left(\frac{\alpha_{\text{к, ср}}}{l_0 \rho}\right). \qquad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что для геометрически подобных щелевых ек любой из показателей равномерности (или неравномерности) рас-еделения тока должен быть однозначной функцией критерия электро-ического подобия.

Для экспериментальной проверки критериального уравнения (2) были ользованы четыре щелевые ячейки с постоянным отношением ширины длине $h : l_0 = 0{,}3$. Длина ячеек l_0 была выбрана 10, 20, 40 и 80 *см*. качестве растворов применялись электролиты разного состава, при ных температурах, разной проводимости и с разными поляризацион-ми характеристиками. Состав электролитов и условия опыта указа-ниже в таблице.

Порядок измерений и обработки данных был принят следующий. ответствующая ячейка на специальном столе приводилась в строго гори-

Состав электролитов и условия опыта

№ электролита	Состав электролита г/л	Температура, °C	Длина ячейки, см	Средняя плотность тока А/дм²	Удельное сопротивление, Ω·см
1	Сульфат никеля 250	14,0	20	0,5	26,50
	Сульфат натрия 30	15,0	20	0,8	25,80
	Борная кислота 20	15,0	20	0,2	25,80
2	Сульфат никеля 50	13,0	20	0,4	18,50
	Сульфат натрия 200	13,0	20	0,2	18,50
	Борная кислота 20	14,5	20	0,4	17,90
		14,2	20	0,2	18,03
		14,8	80	0,4	17,80
		14,8	80	0,2	17,80
3	Сульфат меди 200	12,0	20	0,5	7,19
	Серная кислота 50	13,0	20	1,0	7,05
		13,0	40	0,5	7,05
		12,8	40	1,0	7,08
		13,1	80	0,5	7,02
		13,5	80	1,0	6,95
4	Сульфат меди 50	14,0	20	0,2	2,10
	Серная кислота 200	14,0	20	0,4	2,10
		14,2	20	0,8	2,06
		14,2	40	0,2	2,06
		14,5	40	0,4	2,01
		15,0	40	0,8	1,92
5	Сульфат меди 150	13,8	40	0,4	1,89
	Серная кислота 150	14,0	40	0,8	1,87
		14,8	40	1,2	1,81
		14,1	20	0,4	1,86
		14,1	20	0,8	1,86
		14,4	20	1,0	1,83
		14,9	10	0,4	1,80
		14,8	10	0,8	1,80
		14,8	10	1,2	1,80
6	Сульфат меди 30	12,2	20	0,4	1,72
	Серная кислота 300	13,0	20	0,8	1,70
		14,0	10	0,4	1,67
7	Сульфат меди 20	14,0	20	0,25	1,39
	Серная кислота 500				
8	Сульфат меди 35	15,9	40	0,15	30,2
	Пирофосфат натрия 80	15,0	20	0,15	31,0
		15,0	10	0,15	31,0
9	Хлорид серебра 40	11,8	40	0,1	8,19
	Железистосинеродистый калий 200	12,0	40	0,2	8,15
		12,0	40	0,4	8,15
	Углекислый калий 20	12,9	20	0,2	8,00
		13,0	20	0,4	7,98
		13,2	20	0,8	7,94

зонтальное положение и после установки электродов наполнялась ра
считанным количеством электролита. Далее ячейка включалась в цеп
постоянного тока. Сила тока в цепи устанавливалась на основании зада
ной плотности тока, высоты слоя электролита и длины катода. Для опр
деления плотности тока использовали сдвоенный зонд. Вдоль катод
в восьми позициях измерялась разность потенциалов на зонде. Впосле
ствии по величине этой разности потенциалов рассчитывалась плотнос
тока. Сразу же после определения разности потенциалов зонда измер
лась разность потенциалов между прилегающими к электроду точкам
электролита, находящимися на $^1/_8$ (точка *1*) и $^7/_8$ (точка *7*) длины

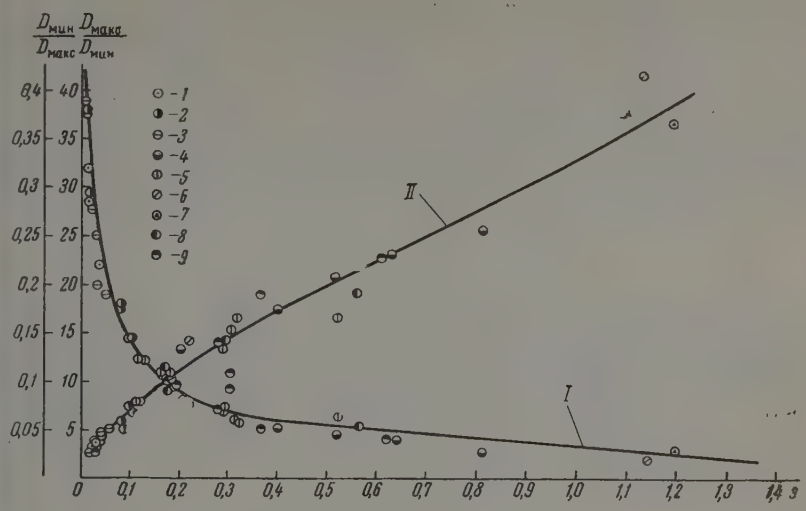


Рис. 1. Изменение отношений: *1* — $D_{макс}$ / $D_{мин}$ и *2* — $D_{мин}$ / $D_{макс}$ в зависимости от величины критерия электрохимического подобия. $Э = \alpha_{к,\ ср} / \rho l_0$. Цифры *1* — *9* соответствуют номеру электролита в таблице

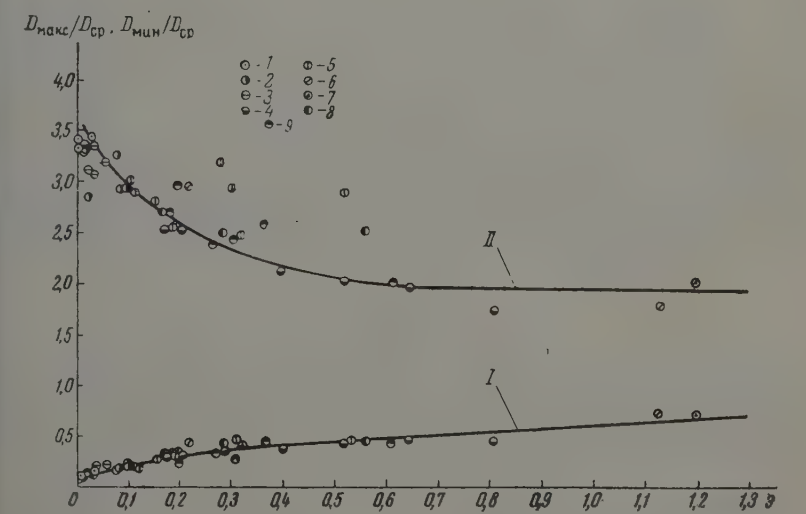


Рис. 2. Изменение отношения: *1* — $D_{мин}$ / $D_{ср}$ и *2* — $D_{макс}$ / $D_{ср}$ в зависимости от величины критерия электрохимического подобия. $Э = \alpha_{к,\ ср} / \rho l_0$. Цифры *1* — *9* соответствуют номеру электролита в таблице

края катода. Полученные значения разности потенциалов зонда вдоль длины катода наносились на график, который строился на миллиметровой бумаге. Фигура под полученной кривой вырезалась и взвешивалась. По весу фигуры находилась ее площадь и рассчитывалась константа зонда, позволяющая установить плотности токов в любой из точек электрода. Из соответствующих плотностей токов вычислялись нужные показатели равномерности тока [2].

Поляризуемость $\alpha_{к,\,ср}$, необходимая для расчета критерия электрохимического подобия, могла бы быть определена по формуле

$$\alpha_{к,\,ср} = \frac{\pi_{макс} - \pi_{мин}}{D_{макс} - D_{мин}},$$

где $\pi_{макс}$ и $\pi_{мин}$ — потенциалы электрода на участках с максимальной и минимальной плотностями токов. Однако на краях катода, т. е. в точках, соответствующих $D_{макс}$ и $D_{мин}$ благодаря наличию зазора между торцом катода и стенкой ванны, значение потенциала часто искажено, и результаты измерения $\pi_{макс}$ и $\pi_{мин}$ оказываются плохо воспроизводимыми. Поэтому в нашем опыте разность потенциалов измерялась между точками *1* и *7*, а поляризуемость катода высчитывалась по формуле

$$\alpha_{к,\,ср} = \frac{\pi_1 - \pi_7}{D_1 - D_7}.$$

У каждого электролита отдельно измерялось удельное сопротивление ρ.

Результаты исследований различных электролитов представлены на рис. 1 и 2 в виде кривых, отражающих зависимость различных показателей равномерности распределения тока *T* от критерия электрохимического подобия $\alpha_{к,\,ср}/\rho l_0$. Экспериментальные точки на указанных графиках, независимо от природы электролита, размеров электролизера, условий электролиза и других факторов, располагаются таким образом, что через них в любом из случаев можно провести определенную кривую. Некоторый разброс соответствующих точек связан, очевидно, с ошибками измерений и с усреднением значений поляризуемостей. Таким образом предусмотренная теорией подобия функциональная связь между различными характеристиками равномерности распределения тока и величиной критерия электрохимического подобия для геометрически подобных щелевых ячеек подтверждается всеми кривыми, представленными на рис. 1 и 2.

Выводы

Экспериментально подтверждена правильность установленных ранее критериальных уравнений для электрических полей в электролитах на примере исследования различных электролитов с разными электропроводностями, поляризуемостями и т. д. в геометрически подобных щелевых ячейках.

Белорусский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила
13.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, 34, 1563, 1960.
2. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, 32, 1292, 1958.

EXPERIMENTAL TEST OF THE VALIDITY OF THE DIMENSIONLESS GROUP EQUATIONS FOR THE ELECTRICAL FIELDS OF ELECTROLYTES

N. P. Gnusin, N. I. Nikonovich and *B. A. Galaganov (Gomel')*

Summary

In this work an attempt has been made to experimentally prove the validity of the mensionless equations derived previously for the electrical fields of electrolytes. The xperiments were carried out with geometrically similar slit cells and with a large number various electrolytes under various conditions of electrolysis. The experiments clearly owed the existence for the geometrically similar cells of functions of the form:

$$T = F\left(\frac{\alpha_{\text{к, ср}}}{\rho l_0}\right)$$

llowing from the similarity principle, T being a characteristic of the uniformity or on-uniformity of the current and $\frac{\alpha_{\text{к, ср}}}{\rho l_0}$ the criterion for electrochemical similarity the cathode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ПАРА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

II. СИСТЕМЫ: МЕТИЛДИХЛОРСИЛАН—МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАН—МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАН И МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАН—МЕТИЛХЛОРФЕНИЛДИХЛОРСИЛАН—МЕТИЛДИХЛОРФЕНИЛДИХЛОРСИЛАН

Э. А. Баламутова, М. И. Шахпаронов, С. Л. Лельчук, А. Л. Ломов, Г. Н. Малькова, М. Е. Мартынова и Л. Ф. Глушкова

Исследование систем метилдихлорсилан—метилтрихлорсилан—метил фенилдихлорсилан и метилфенилдихлорсилан —метилхлорфенилди хлорсилан—метилдихлорфенилдихлорсилан проводилось с соблюдение условий и последовательности, изложенных в [1]. Метод измерения дав ления и плотности паров описан в [1].

Экспериментальная часть

Приготовление компонентов. Способ приготовле ния метилдихлорсилана и метилфенилдихлорсилана приведен в [1] Метилтрихлорсилан получался прямым синтезом и затем подвергалс ректификации на колонке эффективностью 25 теор. тарелок. Метилхлор фенилдихлорсилан и метилдихлорфенилдихлорсилан были получены хло рированием метилфенилдихлорсилана газообразным хлором в присут ствии йода в качестве катализатора при 40—50°. Ректификацией на ко лонке эффективностью 20 теор. тарелок из реакционной смеси наряду другими были выделены фракции, кипящие в интервале температур 1) 235—240° и 2) 267—271°. Первая фракция, обладающая d_4^{20} 1,3074 и n_D^{20} 1,5395, является смесью изомеров метилхлорфенилдихлорсилана вторая фракция, обладающая d_4^{20} 1,4201 и n_D^{20} 1,5569, является смесью изомеров метилдихлорфенилдихлорсилана.

Однокомпонентные системы. Плотность и давлени насыщенного пара метилхлорфенилдихлорсилана и метилдихлорфенил дихлорсилана приведены на рис. 1 и 2. Данные о давлении пара метил трихлорсилана имеются в работе [2]. Поэтому на рис. 2 приведены тольк данные о плотности паров метилтрихлорсилана. В табл. 1 приведен

Таблица 1

Вещество	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип. при 760 мм	М пара при 760 мм	М теорет.	A	B	C	ΔH, кал/моль	ΔS, кал/моль град
CH_3SiCl_3	1,4129	1,2593	65,7±0,1	153,1	149,5	7,410*	1457*	256*	7240*	21,3
$CH_3C_6H_4ClSiCl_2$	1,5395	1,3074	239,0	234,5	225,6	9,085	3620	345	12600	24,6
$CH_3C_6H_3Cl_2SiCl_2$	1,5569	1,4201	269,0	260,0	260,0	6,040	1228	117	11700	20,4

* По данным, приведенным в [2].

ачения показателя преломления n_D^{20}, отности d_4^{20}, температуры кипе- я однокомпонентных жидкостей и 760 *мм* давления, молекулярного а насыщенных паров при том же влении, постоянные уравнения туана, значения теплоты и энтро- и испарения при нормальной тем- ратуре кипения.

Двух- и трехкомпонент- ые растворы. На рис. 1 2 приведены также данные о давле- и и плотности насыщенных паров створов, за исключением данных растворе 50 мол% CH_3SiHCl_2 + 50 мол% $CH_3C_6H_5SiCl_2$, которые иведены в [1]. В табл. 2 приведены ачения плотности жидкой фазы, нстанты уравнений Антуана, теп- ты и энтропии испарения раство- в при нормальной температуре ки- ния.

Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, пары метилтрихлорсилана и тилхлорфенилдихлорсилана содер- т ассоциированные молекулы. Сте- нь ассоциации паров метилхлор- нилдихлорсилана в изученном ин- вале давлений и температур не меняется. Пары метилдихлорфенил- клорсилана не ассоциированы. нные о среднем молекулярном весе давлении паров, находящихся в вновесии с раствором 50 мол.% $_3SiHCl_2$ + 50 мол.% CH_3SiCl_3, казывают, что при температурах 100° и давлениях до ~ 900 *мм* рт. пар состоит почти нацело из метил- клорсилана. Присутствие некото- го количества метилфенилдихлор- лана, по-видимому, способствует личению степени ассоциации моле- л в парах CH_3SiCl_3. С этим вы- ом согласуются низкие значения H и ΔS раствора 50 мол.% $_3SiCl_3$ + 50 мол.% $CH_3C_6H_5SiCl_2$.

Молекулярный вес паров, нахо- щихся в равновесии с раствором % CH_3SiHCl_2 + 33% CH_3SiCl_3 + % $CH_3C_6H_5SiCl_2$, во всем изученном тервале температур совпадает с лекулярным весом паров, находя- хся в равновесии с раствором 50% $_3SiHCl_2$ + 50% CH_3SiCl_3. Отсюда

Таблица 2

Раствор (в мол. %)	n_D^{20}	d_4^{20}	A	B	C	ΔH, *кал/моль*	ΔS *кал/моль. град.*	Т. кип., °C при 760 *мм*	M	$x'_{CH_3SiHCl_2}$	$x'_{CH_3SiCl_3}$	$x'_{CH_3C_6H_5SiCl_2}$	$x'_{CH_3CH_2ClSiCl_3}$
50% CH_3SiHCl_2 + 50% CH_3SiCl_3	—	1,1616	7,195	1365	260	6720	20,4	56,7	129,3	0,790	0,210	—	—
50% CH_3SiCl_3 + 50% $CH_3C_6H_5SiCl_2$	—	1,2267	6,106	902	188	6970	19,1	91,5	158,3	—	≈0,990	0,01	—
33% CH_3SiHCl_2 + 33% CH_3SiCl_3 + + 34% $CH_3C_6H_5SiCl_2$	—	1,1778	—	—	—	6800	19,6	71,6	129,9	≈0,790	≈0,200	≈0,01	—
50% $CH_3C_6H_5SiCl_2$+50% $CH_3C_6H_4ClSiCl_2$	1,5288	1,2408	6,180	1450	130	10500	21,3	219,6	205,0	—	—	≈0,770	0,230
50% $CH_3C_6H_5SiCl_2$+50% $CH_3C_6H_3Cl_2SiCl_2$	1,5383	1,3051	5,375	751	73	9110	18,3	228,5	212,4	—	—	0,675	—
50% $C_6H_4ClCH_3SiCl_2$ + + 50% $C_6H_3Cl_2CH_3SiCl_2$	1,5470	1,3604	7,132	1970	212	11900	22,8	250,8	256,7	—	—	—	0,660
34% $C_6H_5CH_3SiCl_2$+33% $CH_3C_6H_4ClSiCl_2$ + + 33% $CH_3C_6H_5Cl_2SiCl_2$	—	1,2996	—	—	—	8300	16,5	231,0	215,0	—	—	0,560	0,266

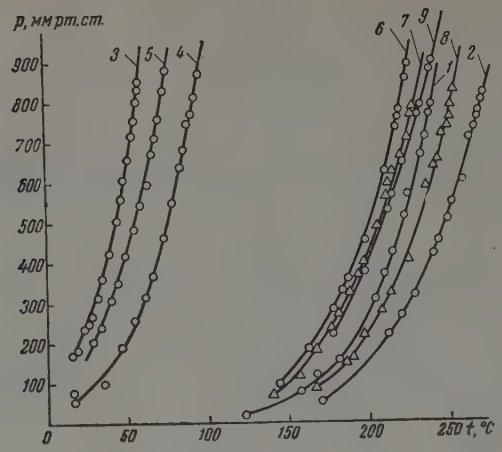


Рис. 1

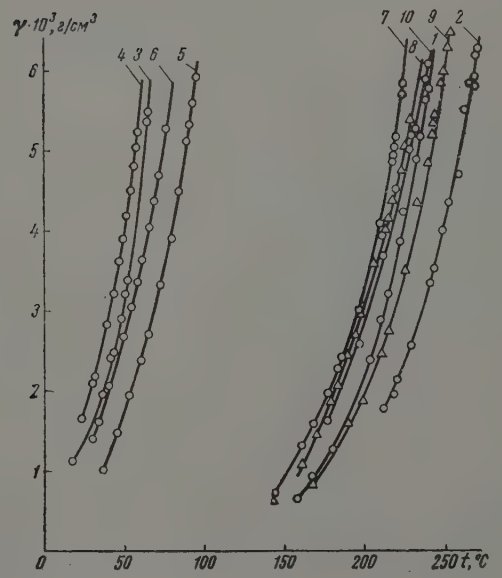


Рис. 2

можно заключить, что при температурах от 40° до 100° состав паров тр
компонентных растворов CH_3SiHCl_2 — CH_3SiCl_3 — $CH_3C_6H_5SiCl_2$ ма
отличается от состава паров бинарной системы CH_3SiHCl_2—CH_3Si
при том же соотношении мольных долей CH_3SiHCl_2 и CH_3SiCl_3.

Расчеты, основанные на уравнениях Антуана, показывают, что п
температурах выше 100°, когда давление паров $CH_3C_6H_5SiCl_2$ приоб
тает заметные значения, процентное содержание $CH_3C_6H_5SiCl_2$ в парах

ежнему остается небольшим за исключением растворов, в которых льная доля $CH_3C_6H_5SiCl_2$ близка к единице.

Молекулярный вес паров, находящихся в равновесии с раствором мол.% $CH_3C_6H_4ClSiCl_2$ + 50 мол.% $CH_3C_6H_3Cl_2SiCl_2$ (см. табл. 2), чительно выше, чем в том случае, если бы состояние ассоциации моле- л каждого компонента в парах смеси было таким же, что и в однокомпонентных парах. Это указывает на резкое возрастание ассоциации компонентов в смеси паров. При нагревании паров выше 280° начинается омическое разложение.

Температура кипения при атмосферном давлении эквимолекулярго раствора метилхлорфенилдихлорсилана и метилдихлорфенилдиорсилана, вычисленная в предположении, что раствор подчиняется кону Рауля в пределах точности опытов, совпадает с экспериментальм значением.

Выводы

Исследованы давление и плотность насыщенных паров растворов тилдихлорсилан — метилтрихлорсилан — метилфенилдихлорсилан и творов метилфенилдихлорсилан — метилхлорфенилдихлорсилан — меидихлорфенилдихлорсилан в широком интервале концентраций и темратур. Рассчитаны постоянные уравнений Антуана и значения тепло- и энтропии испарения индивидуальных жидкостей и растворов при омальной температуре кипения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 30.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

М. И. Шахпаронов, Э. А. Баламутова, С. Л. Лельчук, Е. П. Михеев, Л. П. Зацепина, Л. Ф. Глушкова, М. Е. Мартынова, Ж. физ. химии, 34, № 8, 1960.
H. S. Booth and W. F. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2655, 1946.

INVESTIGATIONS OF THE VAPOR PRESSURE AND DENSITY OF SYSTEMS CONTAINING ORGANOSILICON COMPOUNDS. II

A. Balamutova, M. I. Shakhparonov, A. L. Lomov, S. L. Leltschuck, G. N. Mal'kova, M. E. Martynova and *L. F. Glushkova (Moscow)*

Summary

The pressure and density of saturated vapors of solutions of methyldichlorosilane – hyltrichlorosilane – methylphenyldichlorosilane and of methylphenyldichlorosie – methylchlorophenyldichlorosilane – methyldichlorophenyldichlorosilane have n investigated over a large range of concentrations and temperatures. The conts of the Antoine equations and the values of the heats and entropies of vaporization he individual liquids and solutions at the normal boiling points have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

V. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и *Л. Р. Линшиц*

Для выяснения особенностей поведения вещества в критической точ и влияния этих особенностей на поведение вещества в окрестности крит ческой точки необходимо прежде всего знать зависимость химическо потенциала компонента от состава смеси в этих областях.

Согласно классической теории критических явлений первая и втор производные от химического потенциала компонента двойной систем по мольной доле компонента (при критических давлении и температур равны нулю. Равенство нулю второй производной от химического поте циала характеризует не только самое критическую точку, но и фор критической изотермы — изобары $\mu_i - N_i$ (μ — химический потенциа N — мольная доля компонента), которая касается в этой точке погран ной кривой и имеет здесь точку перегиба с горизонтальной касательно Критическая изотерма — изобара всегда является кривой нечетно порядка [1]. В том случае, когда пограничная кривая есть парабола вт рой степени, критическая изотерма — изобара передается уравнения

$$\mu_1 - \mu_{1,k} \sim (N_1 - N_{1,k})^3, \qquad (1$$

$$\mu_2 - \mu_{2,k} \sim (N_2 - N_{2,k})^3, \qquad (1$$

где k — индекс критической фазы.

Найдем конкретную форму уравнений (1), которая удовлетворя бы уравнению Гиббса — Дюгема не только в самой критической точ но и в ее окрестности.

Производная от мольной свободной энергии F двойного раствора мольной доле, скажем, второго компонента в критической точке рав

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{P,\,T,\,k} = \mu_{2,k} - \mu_{1,k}. \qquad (1$$

Вторая и третья производные от свободной энергии по мольной до компонента будут равны нулю, так как равны нулю в критической точ первая и вторая производные от химического потенциала компонента мольной доле компонента. Только четвертая и следующие производные св бодной энергии будут отличны от нуля:

$$\left(\frac{\partial^4 F}{\partial N_2^4}\right)_{P,T,k} = \left(\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial N_2^3}\right)_k - \left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial N_2^3}\right)_k \neq 0 = a; \qquad (1$$

$$\left(\frac{\partial^5 F}{\partial N_2^5}\right)_{P,T,k} = b. \qquad (1$$

Разлагая функцию F в ряд Тейлора по степеням $(N_2 - N_{2,k})$ и прин мая во внимание значения производных от свободной энергии раство

мольной доле компонента, получаем

$$= F_k + (\mu_{2,k} - \mu_{1,k})(N_2 - N_{2,k}) + \beta (N_2 - N_{2,k})^4 + \gamma (N_2 - N_{2,k})^5 + \ldots, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{a}{4!}; \quad \gamma = \frac{b}{5!}.$$

одифференцировав уравнение (5) по N_2 при постоянных давлении и пературе и использовав уравнения, связывающие химический потен- ал компонента с свободной энергией и ее производной [2], найдем авнение критической изотермы — изобары для двойной смеси

$$- \mu_{1,k} = \beta (N_1 - N_{1,k})^3 (3N_2 + N_{2,k}) + \gamma (N_1 - N_{1,k})^4 (4N_2 + N_{2,k}); \quad (6)$$

$$- \mu_{2,k} = \beta (N_2 + N_{2,k})^3 (3N_1 + N_{1,k}) + \gamma (N_2 - N_{2,k})^4 (4N_1 + N_{1,k}), \quad (6')$$

и в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}\right)_{P_k, T_k} = 12\beta N_2 (N_1 - N_{1,k})^2 + 20\gamma N_2 (N_1 - N_{1,k})^3; \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{P_k, T_k} = 12\beta N_1 (N_2 - N_{2,k})^2 + 20\gamma N_1 (N_2 - N_{2,k})^3. \quad (7')$$

и уравнения удовлетворяют уравнению Гиббса—Дюгема не только в мой критической точке, но и в ее окрестности.

Из уравнений (6) — (7) видно, что химический потенциал компонента лизи критической точки меняется с изменением состава раствора очень ло в широком интервале концентраций. Уравнения (6) — (7) не могут, нако, передать форму всей изотермы — изобары $\mu_i - N_i$. Для решения й задачи можно было бы применить полином Эрмита [3] (вопрос форме всей критической изотермы — изобары $\mu_i - N_i$ будет обсужден отдельной статье).

Непосредственное экспериментальное исследование зависимости хи- ческого потенциала компонента от состава вблизи критической точки звычайно сложно, так как точность экспериментальных данных должна еспечивать взятие высших производных при почти нулевой зависимости. нако коэффициенты пропорциональности β и γ могут быть определены свенным путем.

Вблизи критической точки и в ней самой зависимость между поведе- ем системы в однофазной и двухфазной областях, примыкающих к граничной кривой, дается уравнением [1]

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P,\ \text{сосущ.}} = -\frac{N_1 (N_{2,\,k} - N_2)}{T\,(\partial \mu_2 / \partial N_2)_{P,\,T}} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T}, \quad (8)$$

H — теплосодержание системы. Здесь производная $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P,T}$, а также оизводная $(\partial^2 H/\partial N_2^2)_{P,T}$, берется на пограничной кривой (конечно, не оль нее, а при постоянных P и T). Хотя в критической точке производные химического потенциала по мольной доле, взятые на пограничной ивой и на критической изотерме, естественно, совпадают (обе равны лю), но вблизи критической точки они хотя и мало, но различаются.

Производная $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P,T}$ на пограничной кривой вблизи критической ики берется при температуре, несколько отличающейся от критической. уравнения зависимости химического потенциала от температуры [2]

$$\frac{\partial (\mu_i / T)}{\partial T} = -\frac{\overline{H}_i}{T^2} \quad (9)$$

(где $\overline{H}_i$ — парциальное мольное теплосодержание компонента) мож найти зависимость от температуры производной от химического пот циала по мольной доле [приближенно приняв, что $(\partial^2 H/\partial N_2{}^2)_{P,T}$ не завис от температуры]

$$\frac{(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P_k,T}}{T}-\frac{(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P_k,T_k}}{T_k}=N_1\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_k}\right). \quad (1$$

Или, использовав уравнение (7) для критической точки (ограничим первым членом уравнения) и помножив обе части его на T, получим ура нение, позволяющее пересчитывать производную от химического пот циала компонента по мольной доле в гомогенной части системы с одн температуры на другую:

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P_k,T}=\frac{12\beta N_1(N_2-N_{2,k})^2 T}{T_k}+\frac{N_1(\partial^2 H/\partial N_2^2)_{P,T}}{T_k}(T_k-T). \quad (1$$

Из уравнения (11) можно найти значение производной $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P_k,T}$ пограничной кривой. Если эта кривая является параболой второй ст пени

$$(N_2-N_{2,k})^2=2\alpha(T_k-T) \quad (1$$

(α — параметр параболы), то

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P_k,T}=12\beta N_1(N_2-N_{2,k})^2\left[\frac{T}{T_k}+\frac{(\partial^2 H/\partial N_2^2)_{P,T}}{24\alpha\beta T_k}\right]. \quad (1$$

Решив совместно уравнения (8) и (13) и сделав некоторые преобразов ния, находим выражение для коэффициента β *

$$\beta=-\frac{(\partial^2 H/\partial N_2^2)_{P,T,k}}{8\alpha T_k}. \quad (1$$

Производная от химического потенциала второго компонента по мольно доле компонента на пограничной кривой, при постоянных P и T тогда буд

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}=16\beta N_1(N_2-N_{2,k})^2. \quad (1$$

Для определения β можно написать еще несколько выражений, к торые могут быть использованы в зависимости от наличия тех или ин экспериментальных данных. Если имеются, например, сведения о ска ке теплоемкости при постоянном давлении при пересечении погран ной кривой в критической точке [1]

$$\Delta c_{P,N_2,k}=-\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T,K}\alpha, \quad (1$$

то β может быть определено из следующих выражений:

$$\beta=\frac{(\partial^2 H/\partial N_2^2)_{P,T,k}}{8T_k\Delta c_{P,N_2,k}}; \quad (1$$

$$\beta=\frac{\Delta c_{P,N_2,k}}{8T_k(\alpha)^2}. \quad (1$$

При исследовании жидких растворов, пар над которыми, с извес ной степенью приближения, подчиняется законам идеальных газов, мож

* Выражение для коэффициента β, приведенное в работе [4] — уравнение (7 содержало ошибку.

изучение зависимости химических потенциалов от состава заменить следованием парциальных давлений. Уравнения критических изотерм-бар парциальных давлений компонентов двойного раствора в крити-ской области можно легко получить из термодинамической связи меж-химическими потенциалами и парциальными давлениями компонен-в и из уравнений (7)

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2}\right)_{P,T} = -12\frac{\beta}{RT}N_2P_1(N_1-N_{1,k})^2 + 20\frac{\gamma}{RT}N_2P_1(N_1-N_{1,k})^3; \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} = 12\frac{\beta}{RT}N_1P_2(N_2-N_{2,k})^2 + 20\frac{\gamma}{RT}N_1P_2(N_2-N_{2,k})^3. \quad (20)$$

Отсюда критическая изотерма общего давления, в случае применимо-к газовой фазе закона Дальтона, будет [ограничиваемся первыми нами уравнений (19) и (20)]

$$\left(\frac{\partial P_{\text{общ.}}}{\partial N_2}\right)_{P,T} = 12\beta(P_1N_2+P_2N_1)(N_2-N_{2,k})^2. \quad (21)$$

евидно, что в самой критической точке первые и вторые производные парциальных давлений компонентов по мольной доле и производные общего давления пара по мольной доле компонента равны нулю.

Как видно из уравнений (19) — (21), в тех случаях, когда пограничная ивая вблизи критической точки двойного раствора является параболой рой степени, критические изотермы парциальных давлений ($P_i - N_i$) бщего давления ($P_{\text{общ}} - N$) являются кривыми нечетного порядка и менее третьего [1]. Они, так же как и изотерма-изобара химического енциала компонента, имеют в критической точке точку перегиба с изонтальной касательной.

Из-за непрерывного и постепенного изменения свойств системы влия-особенностей критической точки проявляется в широком интервале ператур. Точки перегиба на изотермах $\mu_i - N_i$, хотя уже и не со строго изонтальной касательной, сохраняются еще долго.

Найдем, какова зависимость от температуры производной от химиче-го потенциала по мольной доле в критической точке. Из равенства сме-нных частных производных следует, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2} = \left[\frac{\partial}{\partial N_2}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{P,N_2}\right]_{P,T}. \quad (22)$$

Воспользовавшись уравнением (9), находим, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial\bar{H}_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]. \quad (23)$$

к как в критической точке производная $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P,T}$ равна нулю, то

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2,k} = -\frac{1}{T_k}\left(\frac{\partial\bar{H}_2}{\partial N_2}\right)_{P,T,k}, \quad (24)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2,k} = -\frac{N_{1,k}}{T_k}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T,k}. \quad (25)$$

Из уравнения (25) можно написать уравнения и для температурной исимости производных от парциальных давлений компонентов по со-ву в критической точке двойного раствора

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P_1}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2,k} = \frac{P_{1,k}N_{2,k}}{RT_k^2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T,k}, \quad (26)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}\right]_{P,N_2,k} = -\frac{P_{2,k}N_{1,k}}{RT_k^2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T,k}. \quad (27)$$

Если уравнения (24) — (27) проинтегрировать, то можно оценить, ка изменятся значения производных от химических потенциалов или от пар циальных давлений компонентов по мольной доле при удалении от крити ческой температуры (в гомогенной области).

Экспериментальная часть

Исследование парциальных давлений компонентов в критической области двой ного раствора было проведено нами на системе гексаметиленимин — вода, имеющ нижнюю критическую точку при 68,1° и 24,8 вес.% гексаметиленимина [5].

Исследование было проведено динамическим методом, причем на эксперименталь ной установке были определены только равновесные составы жидкости и пара. Обще

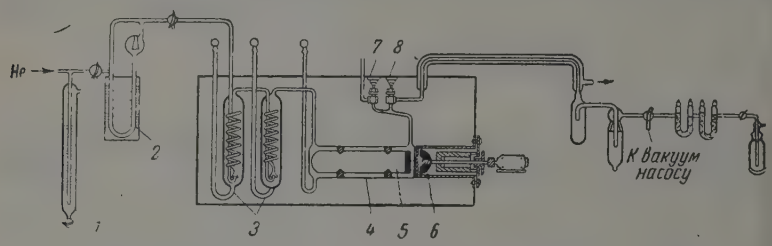


Рис. 1. Схема установки для определения парциальных давлений

же давление пара над растворами было измерено отдельно [6]. Поэтому в данном иссле довании не измерялось ни давление над раствором, ни количество прошедшего чере систему инертного газа-носителя, что очень упрощало и уточняло методику исследо вания.

Известно, что равновесие вблизи критической точки двойной системы устанавли вается медленно. Поэтому авторы обратили особое внимание на эффективность приме няемых насытителей. В качестве газа-носителя был использован инертный газ — гелий

Схема установки (рис. 1) и методика исследования были следующие: гелий чере маностат *1* и реометр *2* (реометром фиксировали скорость пропускания газа) посту пал в четыре последовательно соединенных змеевиковых насытителя *3*, в которых на ходилось ~ 400 *мл* исследуемого раствора. Окончательное насыщение гелия парам раствора (растворимость гелия в жидком растворе при условиях опыта очень мала, влиянием гелия на состав газовой фазы можно пренебречь) происходило в очень эффек тивном насытителе *4* с вращающимся барабаном [7]. В горизонтальном цилиндре (дли ной 180 *мм* и диаметром 40 *мм*) с плоскими донышками, в который до половины нали вался исследуемый раствор (~ 100 *мл*), был помещен стеклянный же барабан *5* с впаян ным в один из его торцов палочным магнитом. На барабан были надеты кольца из фторопласта-4, служившие подшипниками.

Вращением постоянного подковообразного магнита *6*, помещенного возле плоского дна цилиндра *4* (магнит находился вне термостата в цилиндре из немагнитной стали вваренном в стенку термостата), приводился в движение и внутренний барабан, кото рый вращался со скоростью 300—400 об/мин.

Газ-носитель проходил над раствором в полукольцевом зазоре между вращаю щимся барабаном и стенками цилиндра (ширина зазора была 5—6 *мм*). При такой значительной скорости вращения барабана и сравнительно узком зазоре для прохода газа насытителя был очень эффективен. Высокая степень насыщения достигалась непре рывным обновлением пленки жидкости на барабане и хорошей турбулизацией газового потока.

До начала отбора газовой фазы на анализ газ в течение длительного времени проду вался при заданных условиях (скорость и температура) через вентиль *7* в атмосферу После окончания продувки газ начинали выпускать через вентиль *8* в аналитическую часть. Трубка, соединявшая этот вентиль с аналитической частью, имела водяную ру башку, через которую циркулировала вода, нагретая на 5—10° выше температуры опыта. Во избежание контакта паров с крановой смазкой вместо вакуумных кранов были применены бессальниковые вентили из нержавеющей стали, соединявшиеся с стеклян ной частью установки через спай ковар — стекло.

В аналитической части установки пары вымораживались в специальных пробир ках. Сухой гелий выходил в атмосферу, пройдя предварительно осушители с ангидро ном и серной кислотой, защищавшие вымораживатели от попадания влаги из воздуха. Конденсат взвешивался и анализировался титрованием.

Скорость пропускания через систему гелия подбиралась эмпирически в зависимости от скорости установления равновесия. Обычно она составляла 1—1,5 *л/час*.

Анализ жидкой фазы из барабанного насытителя производили до и после опыта.

Термостатирование (в водяном термостате с подогревателями, холодильником и ртуловым терморегулятором) осуществлялось с погрешностью $\pm$ 0,01—0,02°. За постоянством температуры следили по метастатическому термометру с ценой деления 0,01°. Температуру определяли по нормальному термометру с ценой деления 0,1° через лупу.

Равновесие в системе гексаметиленимин — вода было измерено для растворов пяти составов при 50,0; 62,1 и 67,6° (см. таблицу). По найденным равновесным составам паровой и жидкой фаз и по данным об общем давлении над этими растворами [6] были определены парциальные давления компонентов (на рис. 2 приведены парциальные давления гексаметиленимина). Как видно из рисунка, пропорциональность парциального давления концентрации наблюдается только для разбавленных растворов (до 3—4 вес. % гексаметиленимина). При температурах, наиболее близких к критической (62,1 и 67,6°), начиная приблизительно с 8% гексаметиленимина, парциальное давление практически остается постоянным в широкой области составов. При 50° парциальное давление в этой области составов несколько возрастает с концентрацией, но зависимость его от состава остается очень малой, что вполне соответствует приведенным выше термодинамическим соотношениям [уравнения (26) и (27)].

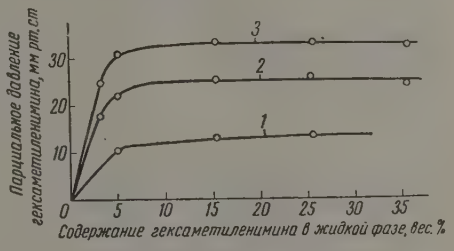


Рис. 2. Парциальное давление гексаметиленимина над растворами гексаметиленимин—вода: *1* — 50°; *2* — 62,1°; *3* — 67,6°

Парциальные давления компонентов в системе гексаметиленимин (ГМИ) — вода

Температура, °С	Содержание ГМИ в жидкой фазе, вес. %	Содержание ГМИ в паровой фазе, вес. %	Парциальное давление ГМИ, *мм* рт. ст.	Парциальное давление воды, *мм* рт. ст.
50,0	5,10	38,80	10,6	91,8
50,0	15,36	43,50	12,8	91,4
50,0	25,55	44,50	13,3	91,0
62,1	3,20	37,14	17,5	163,5
62,1	5,10	42,95	22,2	162,3
62,1	15,36	46,19	25,3	162,2
62,1	25,40	46,30	25,4	162,1
62,1	35,72	45,30	24,5	163,0
67,6	3,20	39,21	24,6	209,5
67,6	5,10	44,94	30,8	207,7
67,6	15,36	46,60	33,1	208,9
67,6	25,60	46,54	33,1	208,9
67,6	35,72	46,10	32,6	209,5

Произвести количественную проверку этих уравнений по нашим экспериментальным данным, к сожалению, не представляется возможным из-за отсутствия сведений о зависимости теплосодержания от состава.

Обсуждение результатов

При рассмотрении данных таблицы, как и при рассмотрении некоторых других литературных данных по равновесию жидкость — пар в критической области, обращает на себя внимание следующий факт.

При концентрациях раствора, близких к критической, состав газовой фазы мало меняется с температурой, т. е. мало меняется с температурой отношение парциальных давлений компонентов. На рис. 3 приведен график зависимости p_2/p_1 от температуры для трех двойных систем (три этиламин — вода [8], фенол — вода [9] и гексаметиленимин — вода по данным этой работы), из которого видно, что при приближении к критической температуре эта зависимость стремится к нулевой. Этот факт влечет за собой интересное термодинамическое следствие, не вытекающее из общей теории критических явлений.

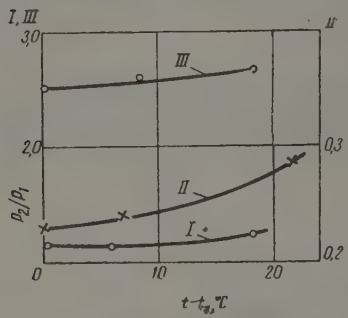


Рис. 3. Зависимость от температуры отношения парциальных давлений компонентов в двойных системах: *I* — гексаметиленимин — вода; *II* — фенол — вода; *III* — триэтиламин — вода

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_{P,N_2} = \frac{H^0_{1,\text{ид}}(T) - \overline{H}_{1,k}}{RT^2_k} \qquad (28$$

$$\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_{P,N_2} = \frac{H^0_{2,\text{ид}}(T) - \overline{H}_{2,k}}{RT^2_k}, \qquad (28$$

где $H^0_{1,\text{ид}}$ и $H^0_{2,\text{ид}}$ — теплосодержания чистых компонентов в состоянии идеализированного газа. Вычтя нижнее уравнение из верхнего и приняв во внимание отмеченный выше экспериментальный факт о независимости p_2/p_1 от температуры, получим

$$[H^0_{1,\text{ид}}(T) - \overline{H}_{1,k}] - [H^0_{2,\text{ид}}(T) - \overline{H}_{2,k}] = 0, \qquad 2$$

т. е. дифференциальные теплоты испарения компонентов в критической точке равны между собой.

Если прибавить и отнять теплосодержания чистых компонентов

$$[H^0_{1,\text{ид}}(T) - H^0_{1,\text{ж}}] - (\overline{H}_{1,k} - H^0_{1,\text{ж}}) = [H^0_{2,\text{ид}}(T) - H^0_{2,\text{ж}}] - (\overline{H}_{2,k} - H^0_{2,\text{ж}}), \qquad (3$$

то между теплотами испарения и теплотами растворения компонентов в критической точке получается следующая связь, не вытекающая из общей термодинамики критического состояния

$$\Delta H_{1,\text{ исп}} - \Delta H_{2,\text{ исп}} = \Delta H_{1,k,\text{ раств}} - \Delta H_{2,k,\text{ раств}}. \qquad (3$$

Выводы

1. Рассмотрена зависимость химического потенциала компонента двойного раствора от состава в критической области. Даны уравнения критических изотерм — изобар химических потенциалов ($\mu_i - N_i$) и парциальных давлений ($p_i - N_i$) вблизи критической точки.

2. Исследованы парциальные давления компонентов от температуры в критической области системы гексаметиленимин — вода. Показано, что в широком интервале составов парциальные давления при критической температуре практически остаются неизменными. Малая зависимость парциального давления от состава сохраняется и при значительном удалении (в гомогенную область) от критической температуры, что вполне отвечает рассмотренным термодинамическим соотношениям.

3. Показано, что наблюдаемая экспериментально малая зависимость тношения парциальных давлений компонентов в критической точке риводит к интересным термодинамическим следствиям, не вытекающим з общей теории критических явлений.

Государственный институт азотной промышленности
Москва

Поступила
12.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, М.—Л., 1952.
И. Р. Кричевский, Докл. АН СССР, 78, 311, 1951.
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Докл. АН СССР, 99, 113, 1954.
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ю. В. Цеханская, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 33, 1484, 1959.
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. П. Смирнов, Ж. физ. химии, 34, 1702, 1960.
H. A. Smith, R. L. Combs, J. M. Googin, J. Phys. Chem., 58, 997, 1954.
F. Kohler, Monatsh. Chem., 82, 913, 1951.
F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem., 35, 459, 1900.

CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM HEXAMETHYLENEIMINE — WATER

V. THE PARTIAL PRESSURES OF THE COMPONENTS

I. G. Krichevsky, N. E. Khazanova and *L. P. Lifshitz (Moscow)*

Summary

The dependence of the chemical potential of binary mixture components on the com-sition in the critical region has been examined. It has been shown that the thermodyna-ic specificities of the critical point extend over a wide range of temperatures and com-sitions.

The partial pressures of the components of the system hexamethyleneimine — water ve been investigated in the critical region. It has been shown that the partial pressures the critical point remain practically unchanged over a wide range of compositions. The dependence of the partial pressure upon the composition is preserved for a considerable tance from the critical point (in the homogeneous region), which is in complete con-mity with the thermodynamic relations observed.

The little dependence of the ratio of the partial pressures of the components at the tical point leads to interesting physical consequences that do not follow from the ge-al theory of the critical phenomena.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

II. НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

А. В. Сторонкин и *М. М. Шульц*

Условия устойчивости фаз относительно непрерывных изменений с стояния наряду с условиями их равновесия лежат в основе термодин мической теории гетерогенных систем. Необходимо отметить, что мног вопросы термодинамической теории гетерогенных систем могут быть р шены только при совместном рассмотрении указанных условий. В пре шествующей статье [1] рассмотрен вопрос о способах выражения услови равновесия гетерогенных систем. Целью настоящей статьи является о суждение в общем виде необходимых условий устойчивости гетерогенны систем относительно непрерывных изменений состояния.

Как было показано Гиббсом [2], условие устойчивости динамическо равновесия гомогенного тела относительно непрерывных изменений е состояния может быть выражено в общем виде неравенством:

$$dT\,d\bar{\eta} - dp\,d\bar{v} + d\mu_1 d\bar{m}_1 + d\mu_2 d\bar{m}_2 + \ldots + d\mu_n d\bar{m}_n > 0, \qquad (1$$

где T, p, $\mu_1, \ldots, \mu_n$ — температура, давление и химические потенциал (интенсивные свойства), а $\bar{\eta}$, $\bar{v}$, $\bar{m}_1, \ldots, \bar{m}_n$ — энтропия, объем и масс компонентов (экстенсивные свойства) гомогенного тела или фазы гетер генной системы.

Неравенство (1) выражает достаточное условие устойчивости. Обр щение знака неравенства означает переход данного гомогенного тела устойчивого состояния (включая метастабильное) в лабильное состояни Границе устойчивости фазы будет отвечать равенство нулю левой част выражения (1).

В термодинамических исследованиях находят также применение сл дующие неравенства, вытекающие из условия (1):

$$\left(\frac{dX_i}{d\bar{y}_i}\right)_a > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{dp}{d\bar{v}}\right)_a < 0, \qquad (2$$

где X_i — интенсивное свойство и $\bar{y}_i$ — экстенсивное свойство фазы. И декс a указывает на условие, при котором берется производная. После нее состоит в том, что в каждой паре сопряженных параметров за искл чением тех, для которых берется производная, один параметр имеет п стоянное значение.

Как это очевидно, условия (1) и (2) устанавливают связь между зн ками приращений параметров, характеризующих состояние гомогенно тела или какой-либо фазы гетерогенной системы.

Существенный интерес представляет связь между изменениями инте сивных свойств и экстенсивных параметров, отнесенных не к отдельны фазам, как это имеет место в условиях (1) и (2), а ко всей гетерогенн системе в целом. Эта связь устанавливается необходимыми условиям устойчивости гетерогенных систем, вывод которых приводится ниже [3, 4

Гетерогенная система в целом будет находиться в состоянии устойчивого равновесия, если все сосуществующие фазы устойчивы относительно непрерывных изменений состояния. Поэтому для каждой фазы гетерогенной системы, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, должно выполняться неравенство (1). Таким образом для n-компонентной r-фазной системы можно записать следующую совокупность неравенств, накладывающих ограничения на изменения параметров состояния фаз:

$$\begin{aligned} &T^{(1)}d\eta^{(1)} - dp^{(1)}\cdot dv^{(1)} + d\mu_1^{(1)}dm_1^{(1)} + d\mu_2^{(1)}\cdot dm_2^{(1)} + \ldots + d\mu_n^{(1)}\cdot dm_n^{(1)} > 0,\\ &T^{(2)}d\eta^{(2)} - dp^{(2)}dv^{(2)} + d\mu_1^{(2)}dm_1^{(2)} + d\mu_2^{(2)}dm_2^{(2)} + \ldots + d\mu_n^{(2)}\cdot dm_n^{(2)} > 0, \qquad (3)\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &T^{(r)}d\mu^{(r)} - dp^{(r)}\,dv^{(r)} + d\mu_1^{(r)}\cdot dm_1^{(r)} + d\mu_2^{(r)}\cdot dm_2^{(r)} + \ldots + d\mu_n^{(r)}\cdot dm_n^{(r)} > 0. \end{aligned}$$

Каждое из неравенств системы (3) выполняется в отдельности как для изменений, уводящих фазу от ее равновесия с другими фазами, так и для изменений, которые не противоречат условию сосуществования фаз.

Если ограничиться рассмотрением только таких изменений, которые совместимы с условием равновесия фаз ($dT^{(1)} = dT^{(2)} = \ldots, dp^{(1)} = dp^{(2)} = \ldots, d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(2)} = \ldots$) и учесть аддитивность экстенсивных параметров макроскопических фаз, то нетрудно получить путем суммирования неравенств (3) следующее неравенство:

$$dT\,d\eta - dp\,dv + d\mu_1\,dm_1 + d\mu_2\,dm_2 + \ldots + d\mu_n dm_n > 0. \qquad (4)$$

Неравенство (4) устанавливает связь между направлениями (положительным или отрицательным) изменений интенсивных параметров (T, p, μ_i), относящихся в силу условия равновесия как к отдельным фазам, так и к гетерогенной системе в целом, и сопряженных экстенсивных параметров (η, v, m_i), описывающих гетерогенную систему в целом. Согласно неравенству (4) для сопряженных термодинамических параметров, кроме давления объема, справедливо

$$\left(\frac{dx_i}{dy_i}\right)_a > 0, \qquad (5)$$

где x_i — интенсивное свойство, а y_i — экстенсивное свойство гетерогенной системы. Индекс a указывает на условия, при которых берется производная.

Для давления и объема справедливо следующее неравенство:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_a < 0. \qquad (6)$$

На основании неравенств (5) и (6) можно сформулировать следующее общее положение: **сопряженные интенсивные и экстенсивные параметры гетерогенной системы всегда изменяются симбатно, за исключением давления и объема, которые всегда изменяются в противоположных направлениях.** Это положение справедливо при следующих условиях: 1) если система находится в состоянии устойчивого равновесия; 2) если протекающие в системе процессы вызывают изменения состояния фаз и 3) если при этом в каждой паре сопряженных параметров, за исключением той, которая изменяется, один параметр постоянен (условие «a»). Отметим, что неравенство (6) уже находило применение в термодинамических исследованиях [5, 6].

Неравенства (1) и (2), с одной стороны, и неравенства (4) — (6), с другой стороны, по форме вполне аналогичны. Однако между ними существует различие по смыслу, которое заключается не только в том, что первые содержат приращение экстенсивных параметров фаз, а вторые — приращения экстенсивных параметров гетерогенной системы. Прежде всего необходимо отметить, что, согласно выводу, неравенства (4) — (6) являются необходимыми, но недостаточными условиями устойчивости гетерогенной системы относительно непрерывных изменений состояния. Действительно, мыслимы такие случаи, когда неравенства (4) — (6) выполняются, в то время как состояние гетерогенной системы является неустойчивым. Так, если одна или несколько фаз становятся неустойчивыми [при этом знаки соответствующих неравенств системы (3) изменяются на обратные], то гетерогенная система в целом также становится неустойчивой. При этом левая часть неравенства (4) может сохранить свой положительный знак. Таким образом нельзя утверждать, что если неравенства (4) — (6) выполняются, то гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия. Однако возможно утверждать обратное: если гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия и если протекающие в ней фазовые процессы вызывают изменение состояния фаз, то условие (4) и его следствия (5) и (6) непременно выполняются. Это важное положение позволяет получать существенные следствия при анализе термодинамических свойств гетерогенных систем.

Предположение о том, что в гетерогенной системе протекают фазовые процессы, вызывающие изменение состояния фаз, является существенным, поскольку возможны фазовые процессы, единственным результатом которых является изменение масс фаз. Такие фазовые процессы могут иметь место в нонвариантных гетерогенных системах (при $r = n + 2$) или в таких системах, у которых благодаря наложенным связям на параметры состояния число степеней свободы равно нулю, в то время как полная вариантность не равна нулю [7]. В случае протекания в системе фазовых процессов, не влияющих на состояния фаз, левые части неравенств (3) в силу постоянства интенсивных параметров, а следовательно, и левая часть неравенства (4) становятся тождественно равными нулю. Поэтому неравенства (4) — (6) не применимы к такого рода процессам. Гетерогенные системы, в которых протекают рассматриваемые процессы, находятся в состоянии так называемого безразличного равновесия. Однако необходимо отметить, что этот случай безразличного равновесия принципиально отличается от случая безразличного равновесия гомогенного тела, когда левая часть выражения (1) также становится равной нулю. Если для безразличного равновесия гетерогенной системы имеет место тождественное равенство нулю левых частей всех неравенств системы (3), то для безразличного равновесия гомогенного тела равенство нулю левых частей неравенств (1) и (2) обусловлено особенностями состояния, отвечающего границе устойчивости относительно непрерывных изменений.

И, наконец, согласно выводу неравенства (4) — (6) отвечают только таким изменениям параметров состояния, которые совместимы с условиями равновесия фаз, в то время как неравенства (1), (2) отвечают любым изменениям параметров фаз, в том числе и таким, которые уводят фазу от ее равновесия с другими фазами.

Частным случаем условия (4) является неравенство

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{T,\,p,\,m_1,\,\ldots,\,m_{i-1},\,m_{i+1},\,\ldots,\,m_n} > 0, \tag{7}$$

которое позволяет сформулировать следующее положение: изотермо-изобарическое изменение общего содержания данного компонента гетерогенной системы сопровождается симбатным изменением химического потен-

иала этого же компонента, если общее содержание каждого из остальных омпонентов остается постоянным и состав фаз при рассматриваемом проессе изменяется. Неравенство (7) справедливо для гетерогенных сисем, у которых число компонентов больше числа фаз ($n > r$).

В целях дальнейших выводов целесообразно характеризовать суммарый состав гетерогенной системы общими молярными долями компонентов (x_i). В этом случае неравенство (4) можно записать следующим образом:

$$dTd\eta - dp\cdot dv + d\mu_1 dx_1 + d\mu_2 dx_2 + \ldots + d\mu_n\cdot dx_n > 0, \tag{8}$$

де η и v — энтропия и объем одного моля гетерогенной системы. Из выраения (8) можно получить полезное следствие, аналогичное по физическоу смыслу неравенству (7). Для этого ограничимся рассмотрением таких зотермо-изобарических изменений состава гетерогенной системы, при оторых остаются постоянными отношения общих молярных долей всех омпонентов кроме i-го. В рассматриваемом случае изменения молярных олей компонентов связаны равенством

$$dx_k = -\frac{x_k}{1-x_i}dx_i \quad (k = 1, \ldots, i-1,\ i+1, \ldots, n). \tag{9}$$

одстановка (9) в (8) при условии постоянства температуры и давления риводит к неравенству

$$\left[\left(d\mu_i - \frac{\sum\limits_k x_k\, d\mu_k}{1-x_i}\right)dx_i\right]_{T,p,\frac{x_1}{x_n},\ldots,\frac{x_{i-1}}{x_n},\frac{x_{i+1}}{x_n},\ldots,\frac{x_{n-1}}{x_n}} > 0. \tag{10}$$

сли принять во внимание, что согласно уравнению Гиббса — Дюгема, заисанному для одного моля гетерогенной системы, справедливо

$$x_i d\mu_i = -\sum_k x_k d\mu_k,$$

о получим

$$\left[\frac{1}{1-x_i}d\mu_i dx_i\right]_{T,p,\frac{x_1}{x_n},\ldots,\frac{x_{i-1}}{x_n},\frac{x_{i+1}}{x_n},\ldots,\frac{x_{n-1}}{x_n}} > 0. \tag{11}$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i}\right)_{T,p,\frac{x_1}{x_n},\ldots,\frac{x_{i-1}}{x_n},\frac{x_{i+1}}{x_n},\ldots,\frac{x_{n-1}}{x_n}} > 0. \tag{12}$$

Согласно (12) химический потенциал и общая молярная доля данного омпонента гетерогенной системы изменяются симбатно при условии остоянства температуры, давления и отношений общих молярных долей всех остальных компонетов. Очевидно, если выполняется неравенство (7), о как следствие соблюдается и аналогичное неравенство (12). Однако о физическому смыслу наложенных условий неравенство (12) имеет более бщее значение, чем (7), так как в нем условие постоянства масс компоентов заменено менее жестким ограничением — условием постоянства отношений молярных долей.

Отметим здесь, что и для гомогенного тела или фазы гетерогенной системы возможно записать неравенство, аналогичное (12):

$$\left(\frac{d\mu_i^{(l)}}{dx_i^{(l)}}\right)_{T,p,\frac{x_1^{(l)}}{x_n^{(l)}},\ldots,\frac{x_{i-1}^{l}}{x_n^{(l)}},\frac{x_{i+1}^{(l)}}{x_n^{(l)}},\ldots,\frac{x_{n-1}^{(l)}}{x_n^{(l)}}} > 0, \qquad (13)$$

где $x_i^{(l)}$ — молярная доля i-го компонента в l-й фазе.

Условие (13) является следствием неравенства (1). Оно устанавливает связь между изменениями химических потенциалов и молярных долей компонентов гомогенного тела или фазы гетерогенной системы. Однако необходимо подчеркнуть, что по физическому смыслу наложенных условий выражение (13) не может быть применено к фазе, изменяющей свое состояние при сохранении равновесия с другими фазами. Последнее объясняется тем, что в (13) содержится n-связей, ограничивающих изменения переменных состояния системы. Подсчет числа степеней свободы приводит к выводу, что нельзя совместить условия равновесия данной фазы с другими фазами и условия, содержащиеся в неравенстве (13), без того, чтобы система не исчерпала все степени свободы.

Как будет показано в следующем сообщении, вопрос о связи между изменениями химических потенциалов компонентов и составов сосуществующих фаз может быть решен при помощи неравенств (7) или (12).

Выводы

1. Выведены необходимые условия устойчивости равновесия гетерогенных систем, являющиеся следствием условий устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния и условий их равновесного сосуществования.

2. Получены неравенства, устанавливающие связь между изменениями интенсивных параметров и общих значений экстенсивных параметров гетерогенных систем, и обсужден вопрос об условиях их применения в термодинамических исследованиях.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 15.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 32, 2347, 1958.
2. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.—Л., 1950.
3. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ № 11, 153, 1954.
4. М. М. Шульц, А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ № 22, 111, 1956.
5. Д. П. Коновалов, Об упругости пара растворов, Л., 1928.
6. А. А. Акопян, Общая термодинамика, ГЭИ, М.—Л., 1955.
7. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ № 8, 187, 1953.

PROBLEMS IN THE THERMODYNAMICS OF MULTICOMPONENT HETEROGENEOUS SYSTEMS

II. REQUISITE CONDITIONS FOR THE STABILITY OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

A. V. Storonkin and *M. M. Shul'z* (*Leningrad*)

Summary

The requisite conditions for the equilibrium stability of heterogeneous systems that follow from the conditions of phase stability with respect to continuous change of state and of the equilibrium coexistence of the phases, have been derived. Inequalities have been obtained correlating the changes in the intensivity parameters of heterogeneous systems and the question of the conditions of their application in thermodynamic investigations has been discussed. In particular, inequalities have been derived establishing parallelism between the isothermal-isobaric changes of the chemical potentials of the components and their total content in multicomponent heterogeneous systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ГАЗОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 200 *ата* И ТЕМПЕРАТУРАХ от 0 до — 200°

И. А. Роговая и М. Г. Каганер

Определению сжимаемости газов посвящены работы многих исследователей. Однако большая часть этих исследований проведена в области температур выше нуля.

В настоящей работе описана установка, позволяющая исследовать сжимаемость газов при низких температурах с точностью примерно 0,05%.

Метод исследования и схема установки. Нами использован метод пьезометра постоянного объема.

В описываемой установке (рис. 1) исследуемый газ подается из баллона *I* в пьезометр *III*. Для создания давлений выше 150 *ата* (давления газа в баллоне) используется сильфонная поджимка *IV*. Пьезометр помещен в криостат *II*, в котором поддерживается заданная температура. После достижения равновесного состояния газ выпускается из пьезометра в калиброванные сосуды *XII*, расположенные в термостате *XI*. Давление в сосудах во всех опытах должно находиться в пределах от 200 до 1000 *мм* рт. ст. Это обеспечивается тем, что используется набор пьезометров различного объема, а калиброванные сосуды разделены кранами, позволяющими газу занимать различный объем.

Объем, занимаемый газом под давлением, определяется предварительной тщательной калибровкой пьезометра. Температура газа измеряется образцовым платиновым термометром сопротивления *1*, погруженным в ванну криостата, и дифференциальной термопарой *7*, определяющей разность температур между пьезометром и термометром сопротивления. Давление газа измеряется поршневым манометром *VIII*. Разделение газа в пьезометре и масла в поршневом манометре осуществляется мембранным дифманометром *V* и ртутным уравнителем *VI*. Вес вещества в пьезометре вычисляется по уравнению состояния газа, исходя из объема калиброванных сосудов и давления газа в них.

Регулировка и измерение температуры. Пьезометр помещается в жидкостной криостат (рис. 2). Рабочей жидкостью при температуре до — 100° служил авиационный бензин, а до —150° — смесь бутана и бутилена. Ванна криостата представляет собой цилиндрический сосуд с вакуумно-порошковой изоляцией. Междустенное пространство засыпано порошкообразным аэрогелем кремневой кислоты и откачано до давления около 0,01 *мм* рт. ст. Внутренний сосуд и наружный кожух ванны соединены длинным цилиндром из нержавеющей стали толщиной 0,3 *мм*. Крышка криостата изолирована диском из пеностекла, трубки для подвода и отвода охлаждающего азота заключены в рубашку с вакуумной изоляцией. При такой конструкции приток тепла от кожуха к внутреннему сосуду при —183° не превышает 1,5 *ккал/час*.

Компенсация потерь холода осуществляется за счет испарения в змеевике *13* жидкого азота, поступающего с постоянной скоростью из сосуда Дьюара. Тонкая регулировка температуры производится при помощи электроподогревателя *12*, включаемого двухпозиционным фотоэлектрон-

ным терморегулятором. Электроподогреватель намотан на текстолитовый цилиндр *11*, внутри которого в верхней части расположены два импеллера, перемешивающие жидкость. Вал импеллеров установлен в двух подшипниках: наверху в шариковом и внизу в графитовом.

В криостате установлено два платиновых термометра сопротивления. Один из них (технический) с сопротивлением 100 Ω включен в схему двойного моста, зеркальный гальванометр которого воздействует на фотоэлемент терморегулятора. Второй термометр (образцовый) с сопротивлением 10 Ω служит для точного измерения температуры при помощи обычной потенциометрической схемы. Контроль равномерности распределения

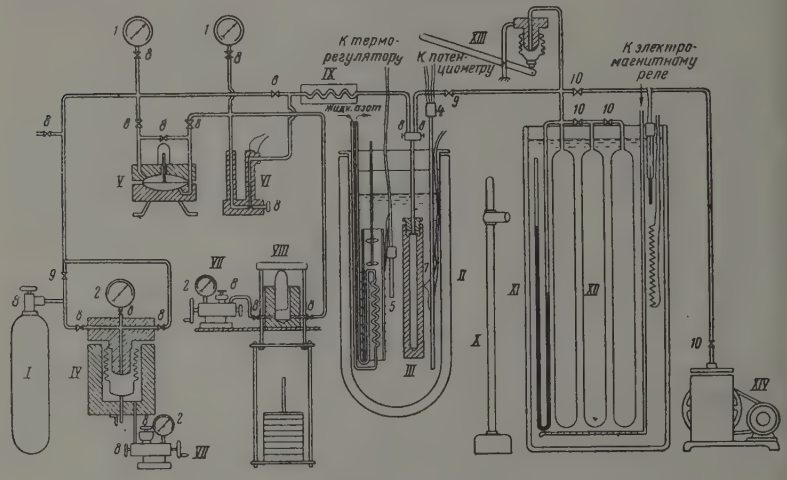


Рис. 1. Схема установки для определения сжимаемости газов

температур в криостате производится при помощи дифференциальных термопар, спаи которых закреплены на пьезометре и обоих термометрах. Точность поддержания температуры во время опытов составляет ±0,01°.

Пьезометры и определение объема газа в них. Были изготовлены четыре пьезометра емкостью от 7 до 400 *см*³. Это дает возможность измерять на данной установке удельные объемы от 13 до 9000 *см*³/*моль*. Пьезометры представляют собой цилиндрические сосуды с разъемными соединениями. Для быстрого выравнивания температуры газа пьезометры изготовлены из меди, их внутренняя и внешняя поверхности хромированы.

Калибровка больших пьезометров проводилась весовым способом при заполнении их этиловым спиртом. Результаты определения объема пьезометров при калибровках отклонялись от среднего значения на ±0,01%.

Объем малых пьезометров определялся из опытов с воздухом при 0°. Значения сжимаемости воздуха были взяты из данных Михельса [1]. Калибровки пьезометров производились многократно, среднее квадратичное отклонение в этом случае составило 0,02%.

Газ в пьезометре во время опытов запирается при помощи специального вентиля с двумя шпинделями, один из которых сообщает пьезометр с линией высокого давления (баллоном), а второй — с линией низкого давления (сосудами). Пьезометр соединен с вентилем при помощи капилляра с внутренним диаметром 0,4 *мм*. Общий объем газа в капилляре и вентиле составляет 0,078 *см*³, т. е. примерно 1% от объема наименьшего пьезометра. При ошибке в вычислениях количества газа в этих объемах

несколько процентов ошибка в определении количества газа в пьезо-етре не превысит 0,05%. При расчетах вводились поправки на изменение бъема пьезометра с температурой и давлением.

Сосуды низкого давления и определение оличества газа. Емкость, в которую выпускается газ из пьезо-етра, выполнена в виде трех стеклян-ых цилиндрических сосудов, первый з которых имеет объем 4,3 *л*, а два ругих — по 3,1 *л*. Сосуды отделены руг от друга кранами и устанавлива-ятся в термостате.

Термостат представляет собой дву-тенный цилиндрический алюминиевый осуд, воздушная прослойка между тенками служит изоляцией. В терм-стат заливается дистиллированная во-а, перемешиваемая воздухом, барбо-ирующим через столб жидкости. Тем-ература воды поддерживается равной 5÷30°. Регулировка температуры с очностью ± 0,05° производится кон-актным ртутным термометром, вклю-ающим электроподогреватель при по-ощи электромагнитного реле.

Наружная обечайка термостата имеет родольный вырез, в котором располо-ен ртутный манометр, служащий для змерения давления газа в сосудах; наружи вырез закрыт стеклянным ок-ом. Такое устройство обеспечивает авенство температуры манометра и тер-остата. Калибровка сечения открытого олена манометра по высоте произведе-а ртутью. По этим данным определяли еременный объем газа в манометре.

Калибровка постоянного объема, в оторый входит емкость сосудов и всех единительных линий, осуществлена ри помощи колбы емкостью ~2 *л*. Объем олбы был определен взвешиванием с истиллированной водой с точностью ± 0,003%. Колба заполняется азотом ри определенных температуре и дав-ении. Азот затем расширяется после-овательно в один, два и три сосуда рмостата, которые предварительно кууумированы.

Определение давления по ртутному анометру производилось при помощи тетометра КМ-10 с точностью 0,005 *мм*. ри определении давления вводилась правка на различную высоту менис-ов в правом и левом коленах мано-тра. В линии низкого давления был установлен сильфон (*IV*, рис. 1), зволяющий путем покачивания уровней ртути устранить прилипание к стенкам манометра.

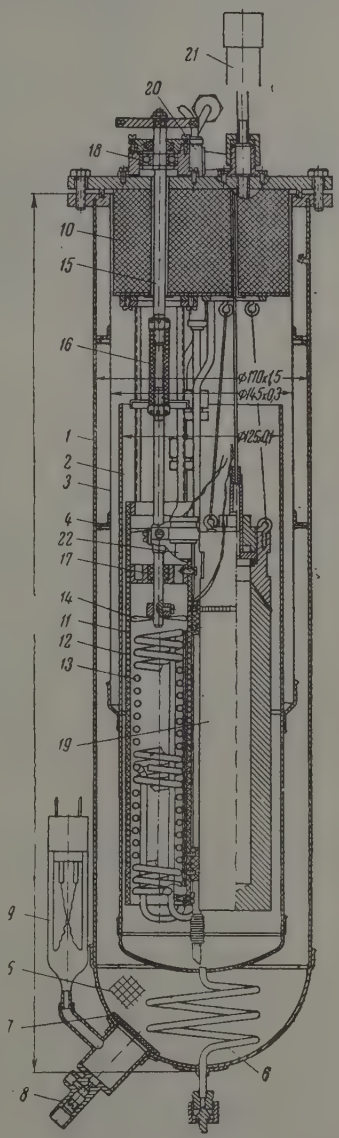


Рис. 2. Криостат

Многократные калибровки сосудов позволили вычислить их объемы точностью ± 0,03%.

Количество газа, запираемого в пьезометре во время опытов, определяется по уравнению состояния.

Измерение давления газа в пьезометре. В настоящей работе использован поршневой манометр с плавающим вращающимся поршнем с подвеской грузовой площадки на коромысле, опирающемся на поршень. Влияние трения плавающего в масле поршня о стенки цилиндра устраняется постоянным вращением поршня. Вращение передается поршню от мотора через червячный редуктор на шкив, установленный на корпусе манометра и снабженный пальцами, которые толкают поводок, закрепленный на квадрате поршня. Передача вращения осуществляется через шарикоподшипники на концах поводка и не сопровождается созданием каких-либо усилий на поршень. Коромысло грузовой площадки опирается на сферическую поверхность поршня через упорный шарикоподшипник, что также обеспечивает свободное вращение поршня и позволяет площадке устанавливаться таким образом, что центр тяжести нагрузки располагается на одной вертикальной оси с поршнем.

Калибровка манометра, состоящая в определении рабочей площади поршня, произведена по гидродинамическому методу Жоховского.

Такой метод калибровки, как показал Индрик [2], является наиболее точным и простым.

Разделение линий газа и масла осуществляется при помощи мембранного дифманометра и ртутного уравнителя. Мембранный дифманометр типа ДМ-6 удобен при грубом подборе грузов поршневого манометра, так как допускает большие односторонние нагрузки. Однако он не позволяет оценивать разность давлений в линиях с точностью выше 0,1%. Для более точного подбора груза используется ртутный уравнитель с электровводом, фиксирующим положение ртути с точностью примерно 0,5 *мм*. При этом отключается мембранный дифманометр и вся линия от баллона до уравнителя. Оставшийся объем включает пьезометр, уравнитель, а также балластный объем (*IX*, рис. 1), тщательно изолированный с целью устранения колебаний температуры и предназначенный для уменьшения подъема давления во время запирания вентилем газа в пьезометре. Примененная методика измерения позволяла устанавливать наличие разности давлений в обеих линиях, равной 0,005—0,01% от величины абсолютного давления.

Атмосферное давление измеряется ртутным чашечным барометром с точностью 0,1 *мм* рт. ст.

Измерение удельного объема воздуха. Созданная установка была опробована путем проведения опытов с воздухом, очищенным от двуокиси углерода и осушенным от влаги. Опыты были

Степень сжимаемости воздуха в зависимости от температуры и давления

Температура, °C	Давление, *ата*	Значения ρ		Расхождение, %	Температура, °C	Давление, *ата*	Значения ρ		Расхождение, %
		Авторы	Михельс [3]				Авторы	Михельс [3]	
0	47,9959	0,9788	0,9786	0,02	—50	50,6185	0,7598	0,7596	0,03
0	49,4217	0,9783	0,9781	0,02	—50	97,915	0,7264	0,7265	0,02
0	54,9127	0,9765	0,9765	0,00	—50	108,754	0,7241	0,7240	0,02
0	57,5222	0,9756	0,9758	0,02	—100	18,687	0,5869	0,5867	0,05
0	61,2904	0,9744	0,9749	0,05	—100	24,018	0,5731	0,5727	0,06
0	72,2475	0,9727	0,9727	0,00	—100	32,6731	0,5506	0,5504	0,04
0	79,7512	0,9723	0,9717	0,06	—100	35,7206	0,5466	0,5470	0,07
0	83,1792	0,9719	0,9713	0,06	—100	53,5067	0,4960	0,4962	0,04
0	84,065	0,9715	0,9712	0,03	—100	63,7857	0,4718	0,4720	0,05
0	87,5856	0,9706	0,9711	0,05	—100	84,6021	0,4322	0,4325	0,06
—50	27,5936	0,7836	0,7840	0,05	—100	106,327	0,4149	0,4150	0,03
—50	48,7512	0,7615	0,7615	0,00					

проведены при 0, —50 и —100° и давлениях от 20 до 110 *ата*. Часть опытов при 0° использована для калибровки объемов малых пьезометров на 20 и 7 *см*³). С этой целью, а также для сравнения полученных результатов с имеющимися использованы данные Михельса [3], которые являются наиболее точными.

Полученные значения степени сжимаемости приведены в таблице. Они хорошо согласуются во всей области температур и давлений с данными Михельса.

В настоящее время на установке проводятся подробные измерения для аргона.

Выводы

1. Создана установка, позволяющая измерять удельные объемы газов в области температур от 20 до —200° и давлений до 200 *ата* с точностью примерно ±0,05%. Установка предназначена для измерения удельного объема воздуха, аргона, кислорода и других атмосферных газов.

2. Произведено измерение удельного объема воздуха при температурах от 0 до —100° и давлениях до 110 *ата*. Полученные результаты хорошо согласуются с данными Михельса.

Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения

Поступила 17.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

. A. Michels, T. Wassenaar, J. M. Levelt and W. de Graaf, Appl. Scient. Res., A4, 381, 1954.
. П. В. Индрик, Кандидатская диссертация, 1954.
. A. Michels, T. Wassenaar and W. van Seventer, Appl. Scient. Bes., A4, 52, 1953.

ARRANGEMENT FOR DETERMINING THE COMPRESSIBILITY OF GASES AT PRESSURES UP TO 200 ATM. AND TEMPERATURES 0 TO — 200° C

I. A. Rogovaya and *M. G. Kaganer* (*Moscow*)

Summary

An arrangement has been developed for measuring the specific volumes of gases in the nges of temperatures from 0 to —200°C and pressures up to 200 atm. with an accucy of approximately 0.05%. The arrangement was design to measure the specific olumes of air, argon, oxygen and other atmospheric gases. The specific volume of air has een measured at temperatures 0, —50 and —100°C and pressures up to 110 atm. The sults obtained are in good agreement with the data of Michel et al.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ВОДЫ

Н. П. Суворов

Несмотря на то, что исследованию свойств воды посвящено большое число работ (см. [1], [2—5]), термодинамика ее все еще мало разработана. В частности, нет простого уравнения состояния, которое удовлетворительно передавало бы свойства воды.

В монографии [6] перечислено 55 уравнений состояния для реальных газов и жидкостей.

Битти и Бриджмен [7] предложили уравнение состояния для текучих веществ:

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{v^2}[v+B] - \frac{A}{v^2},$$

где

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{v}\right);\ B = B_0\left(1-\frac{B}{v}\right);\ \varepsilon = \frac{c}{vT^3}.$$

Мы пытались применить это уравнение к воде, но неудачно. Одной из важных причин ограниченности применения этого уравнения является использование авторами формулы Клаузиуса — Мосотти для вывода аттракционного давления без учета влияния температуры.

И. И. Новиков и М. П. Вукалович построили термодинамическую теорию реальных газов и паров, используя закон действующих масс, на основе гипотезы об ассоциации молекул [8].

Простейшая вириальная форма их уравнения имеет вид:

$$pv = RT\left[1 - \frac{A}{v} - \frac{B}{v^2} - \cdots\right],$$

где

$$A = \frac{a}{RT} + \frac{cR}{T^{(3+2m)/2}} - b;\ B = \frac{bcR}{T^{(3+2m)/2}}.$$

Авторам удалось получить уравнение состояния водяного пара для интервалов давления от 1 до 300 *атм* и температуры от 100 до 550°, давшее очень хорошее совпадение с таблицами III международной конференции по парам 1934 г.

Уравнение И. И. Новикова и М. П. Вукаловича теоретически более обосновано, чем уравнение Битти и Бриджмена; для водяного пара оно содержит всего 9 констант, в то время как эмпирические формулы [9] содержат 25 констант в чрезвычайно сложных выражениях.

Методами статистической механики Борн и Фукс [10] получили уравнение состояния вида:

$$pv = RT\left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1}\beta_\nu \frac{1}{v^\nu}\right],$$

Вириальные коэффициенты β суть несводимые интегралы силовых функций и являются неопределенными функциями температуры. Вследствие

этой неопределенности использовать это уравнение для такого сложного вещества, как вода, невозможно.

Я. И. Френкель [11] на основе «дырочной» теории жидкостей вывел для областей не слишком высоких температур и давлений уравнение состояния:

$$v = v_0 [1 + n\Delta v e^{-(U_0 + p\Delta v)/kT}],$$

где n — число молекул в единице объема при $T = 0$, $p = 0$; Δv — минимальный объем дырки в жидкости, U_0 — внутренняя энергия при $v = 0$. Таково уравнение состояния «рыхлой» жидкости. Но вода при таянии льда уплотняется, поэтому к ней применить приведенное уравнение крайне затруднительно.

В работах [12] на основе «дырочной» теории жидкостей были получены очень сложные уравнения состояния, пользоваться которыми для воды крайне трудно.

После появления экспериментальных исследований Бриджмена [13] А. И. Бачинокий [14] получил очень простое уравнение изотермы $p + K = L/v^7$, хорошо описывающее свойства жидкостей до давления 12 000 *кг/см*².

К. А. Путилов [14], поставив задачей совместить теорему Клаузиуса о вириале с уравнениями термодинамики, вывел уравнение состояния для жидкостей:

$$p + \frac{A}{v^{\mu}} = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^{\nu}}. \qquad (1)$$

В этом уравнении A/v^{μ} представляет аттракционное давление, B/v^{ν} — репульсионное давление.

Для показателя μ К. А. Путилов выводит зависимость от критерия Онга:

$$J_0 = \frac{RT_k}{p_к v_к}, \quad \mu = \frac{3J_0}{J_0 - 4}.$$

Показатель ν принимается К. А. Путиловым, как и рядом других авторов, равным четырем.

Зависимость от температуры вириальных коэффициентов A и B выражается для простейших неассоциированных жидкостей формулами:

$$A = A_0 + a_0 \ln T - a_1 T; \; B = B_0 + b_0 \ln T - b_1 T. \qquad (2)$$

Краткое изложение теории К. А. Путилова опубликовано в [15].

Чтобы найти уравнение состояния для воды (жидкая фаза), мы воспользовались уравнением К. А. Путилова, как наиболеее удобным для расчетов и ясным по смыслу. В него не входят функции, требующие знания молекулярной структуры жидкости, и о силах взаимодействия утверждается лишь, что эти силы, каковы бы они ни были, могут быть только силами притяжения и отталкивания, имеющими потенциал.

Выбор критических значений для воды. Проанализировав различные критические данные для воды, мы приняли следующие критические значения параметров состояния:

$$p_к = 225{,}7 \; кг/см^2; \; t_к = 374{,}16^\circ \text{C}; \; v_к = 3{,}1975 \; см^3/г.$$

Для давления и объема взяты данные по Кинену и Кийсу [16], для температуры — средняя из величин, приведенных в [17,18].

Критические данные необходимы для определения показателя μ в уравнении Путилова.

Немного отличаются от принятых нами критические данные в работах [1,19].

Вычисление вириальных коэффициентов в уравнении состояния. Для определения числовых значений A и B преобразуем уравнение (1) к виду:

$$RTv^3 - pv^4 = Av^{2,54} - B. \quad (3)$$

Обозначив $y = RTv^3 - pv^4$ и $x = v^{2,54}$, мы вычислили значения y и x для температур от 0 до 370° С и для давлений от 1 до 300 *кг/см*². Отложив полученные значения y и x в качестве ординат и абсцисс, мы убедились, что для одной и той же температуры все точки с координатами x и y уложились на прямую линию.

В основу расчетов были положены величины удельных объемов воды при давлениях 1, 50, 100, 200, 250 и 300 *кг/см*² для температуры от 0 до 370° С через 10° по таблицам [20], соответствующим международным [21].

В табл. 1 приведены значения A и B, причем единицы и десятки отброшены, так как неточность проведения прямых не дает возможности их определить. Значения аттракционного $A/v^{1,46}$ и репульсионного B/v^4 давлений приведены для состояния насыщения.

Таблица 1

t, °С	A	B	$A/v^{1,46}$	B/v^4	t, °С	A	B	$A/v^{1,46}$	B/v^4
0	9400	8100	9399	8099	90	10 800	10 000	10 252	8684
10	10 100	8700	10 099	8698	100	10 700	9950	10 032	8434
20	10 600	9200	10 547	9093	150	10 000	9900	8817	7028
30	10 900	9600	10 893	9583	200	8700	9200	7020	5143
40	11 000	9700	10 987	9654	250	7200	8200	5192	4173
50	11 000	9800	10 917	9340	300	5900	6700	3596	1726
60	11 100	9900	10 830	9251	350	4600	4800	2038	516
70	11 100	10 000	10 740	9137	370	4200	4000	1302	161
80	10 900	10 000	10 478	8918					

Данные этой таблицы показались нам совершенно невероятными: около 40° аттракционное и репульсионное давления проходят через максимум. Прежде чем отказаться от продолжения работы, мы решили определить коэффициент молекулярного давления в уравнении ван-дер-Ваальса, если считать его функцией температуры. Оказалось, что и в этом случае для величины a в уравнении ван-дер-Ваальса имеется максимум около 40° С.

Возникло сомнение в том, что уравнение приводит к наличию подобного максимума и в случае, заведомо, неассоциированных жидкостей. Поэтому были вычислены значения A и B для изопентана от 0 до 180° при давлениях от 5 до 64 мегабаров. Оказалось, что A и B для изопентана монотонно убывают с ростом температуры.

Зависимость вариальных коэффициентов A и B от температуры. Из теории К. А. Путилова следует, что для нормальной (неассоциированной) жидкости зависимость вириальных коэффициентов A и B выражается уравнением (2). Мы попытались определить коэффициенты этих формул, решив 37 уравнений для воды методом наименьших квадратов, но потерпели полную неудачу. В конце концов мы взяли значения A для температур, близких к критической точке, и по ним вычислили $A_0 = 90\ 524$, $a_0 = 13\ 061$ и $a_1 = 2{,}9$. По этим значениям была вычислена величина A_n, т. е. величина A, которую имела бы вода, если бы она была неассоциированной жидкостью. Разность значений

$_n - A$ дает величину поправочного члена на ассоциацию. Отложив эту азность по оси ординат, а соответствующую температуру по оси абсцисс, ы получили кривую, близкую по очертанию к гиперболе. Поэтому мы риняли

$$A_n - A = \frac{a_2}{T^m}.$$

начение показателя m было вычислено по значениям A_n и A для 0 и 00° С. Оказалось, что $m = 5{,}1785$. В целях простоты вычислений мы риняли $m = 5$. Получилась формула:

$$A = A_0 + a_0 \ln T - a_1 T - \frac{a_2}{T^5}.$$

По значениям A для 0, 60, 150 и 300° С были вычислены коэффициенты в этой формуле.

Аналогично были вычислены коэффициенты для

$$B = B_0 + b_0 \ln T - b_1 T - \frac{b_2}{T^5}.$$

Впоследствии, при попытке вывести из уравнения состояния аномалию плотности воды 4° С, выяснилось, что предпочтительней не графически определять значения A и B, а просто вычислять их по данным ля начального и конечного давлений при одной и той же температуре з уравнения состояния, так как графики представляли собой прямые линии.

Получилось уравнение состояния:

$$p + \frac{A}{v^{1,46}} = \frac{RT}{v} - \frac{B}{v^4},$$

де

$$A = -10343 + 6483 \ln T - 43{,}31\, T - 7{,}286 \cdot 10^{15} T^{-5};$$
$$B = -106295 + 24192 \ln T - 70{,}67 T - 3{,}034 \cdot 10^{15} T^{-5}. \qquad (4)$$

Расхождение между A и $A_{выч}$, B и $B_{выч}$ не превосходило 3% от 0 до 00° С; лишь при температурах 360—370° С разность $A - A_{выч}$ доходила о 13,7 %.

Изменение вириальных коэффициентов A и при возрастании внешнего давления до 12 000 *г/см*². После того как величины A и B были определены в интервале давлений 1—300 *кг/см*², естественно, возник вопрос об их изменении при значительном увеличении внешнего давления.

К сожалению, в работе Бриджмена [22] приведены лишь разности удельных объемов жидкости и льда до 40000 *кг/см*² и 192,3° С (лед VII), амих же удельных объемов не дано. Поэтому пришлось ограничиться нтервалом давлений до 12 000 *кг/см*² [23]. Так как в таблицах Бриджмена за единицу удельного объема принят объем 1 *г* воды при 0° С и давлении 1 *кг/см*², пришлось произвести пересчет на единицы 1 *см*³/*г* соответственно принятым таблицам [21].

Затем были вычислены значения A и B для 40, 60, 80 и 100° С и давлений от 1 до 12 000 *кг/см*².

Оказалось, что значения A и B с увеличением внешнего давления расут, максимум имеется, но несколько смещен в сторону более высоких емператур. Следовательно, с увеличением внешнего давления растут аттракционное и репульсионное давления.

Мы ввели в уравнение лишь средние значения отношений A и B для интервалов 1—12 000 *кг/см*² и 1 — 300 *кг/см*². Отсюда

$$A_{1-12000} = A_{1-300}(1 + 0{,}0000\,13p),$$
$$A_{1-12000} = B_{1-300}(1 + 0{,}000015p).$$

Отклонения по этим формулам получаются в пределах 40—100° С не свыше 1,9%.

Таким образом, уравнение состояния для жидкой воды в пределах от 0 до 100° С для давлений от 1 до 12000 *кг/см*² и для интервала от 0° до критической температуры при интервале давлений от 1 до 300 *кг/см*² имеет следующий вид:

$$p + \frac{A(1+kp)}{v^{1,46}} = \frac{RT}{v} + \frac{B(1+lp)}{v^4}. \qquad (5)$$

В этом уравнении всего 10 коэффициентов в простых соотношениях. Эмпирическое уравнение [9] для температур от 30 до 360° С и для давлений всего до 300 *кг/см*² требует 25 констант в чрезвычайно сложных уравнениях, требующих для расчетов создания целого вычислительного бюро.

Аномалия плотности воды. Из уравнения (5) дифференцированием выводятся формулы для термических коэффициентов расширения, сжимаемости и давления, а также скрытой теплоты упругости, скрытой теплоты расширения и разности теплоемкостей $C_p - C_v$. Не могут быть выведены из него формулы для изоэнтропических коэффициентов, теплоемкостей, изобарической теплоты расширения и изохорической теплоты упругости, так как остается неизвестным калорическое уравнение состояния воды. При 4° С вода имеет максимум плотности и минимум удельного объема, т. е. термический коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

при 4° С и $p = 1$ *атм* равен нулю.

Из уравнения состояния (5)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^3 + B'(1+lp) - A'(1+kp)\,v^{2,54}}{4pv^3 + 2{,}54\,A(1+kp)\,v^{1,54} - 3RTv^2}.$$

Требование $\alpha = 0$ будет выполняться, если числитель

$$Rv^3 + B'(1+lp) - A'(1+kp)\,v^{2,54} = 0. \qquad (6)$$

Вводим упрощения:

$$p = 1\ \textit{атм} \approx 1\ \textit{кг/см}^2,\ 1 + lp \approx 1,\ 1 + kp \approx 1.$$

При максимуме плотности удельный объем воды $v = 1$ *см*³/*г*. Формула упрощается:

$$R + B' - A' = 0.$$

Вычисление дает при коэффициентах уравнения (4)

$$\text{при } 300^\circ\text{ К } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 3{,}1326\cdot 10^{-4},$$

$$\text{при } 277^\circ\text{ К } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -2{,}7176\cdot 10^{-4}.$$

Отсюда получится температура максимума плотности 15,5°С. Расхождение с опытом может быть объяснено небольшим отклонением вычисленных значений A и B от их истинных значений в интервале 0—50° С

Поэтому мы взяли значения A и B для 0,10,20 и 30°С и вычислили по ним коэффициенты в формулах для A и B. Получилось

$$A = -2053006 + 428849 \ln T - 1296{,}17\, T + 1{,}61239 \cdot 10^{16}\, T^{-5},$$

$$B = -2029214 + 422718{,}5 \ln T - 1265{,}09\, T + 1{,}73884 \cdot 10^{16}\, T^{-5}. \qquad (7)$$

Откуда при $T = 277{,}16°$ К, $(\partial v/\partial T)_p = -1{,}693 \cdot 10^{-5}$, а при $T = 278{,}16$ К, $(\partial v/\partial T)_p = +0{,}515 \cdot 10^{-5}$. Линейной интерполяцией получаем, что $(\partial v/\partial T)_p = 0$ при температуре 277,93° К, т. е. при 4,77° С.

Наиболее вероятное экспериментальное значение [24] 3,98 + 0,02°.

Учитывая, что в наши уравнения входит абсолютная температура, получаем отклонение из уравнения (4) 4,2%, а последний расчет дает отклонение всего лишь 0,28%.

Отметим, что аномалия плотности воды не могла быть учтена при выводе уравнения состояния, так как при вычислении вириальных коэффициентов мы брали температуры через 10° и объемы $v_0 = 1{,}0002$, $v_{10} = 1{,}0004$, т. е. при наших расчетах объемы монотонно возрастали, и все же аномалия при 4° С оказалась на своем месте.

Полученный результат не только является количественным подтверждением правильности хода наших построений. Он дает возможность объяснить максимум плотности при 4° С. В самом деле, по нашим результатам вблизи этого максимума с повышением температуры растут силы притяжения между частицами воды; это и вызывает уменьшение объема. Однако растут с температурой и силы отталкивания, а также увеличиваются расстояния между частицами. При 4° С имеет место равенство между этими противоположными тенденциями.

Понижение температуры, при которой имеет место максимум плотности воды, с возрастанием давления. Возьмем условие (6) минимума удельного объема.

Добавим к нему уравнение состояния в виде:

$$pv^4 + A(1 + kp)\, v^{1{,}46} = RTv^3 + B(1 + lp).$$

Из этих двух уравнений можно исключить v и получить p в функции от T. Чтобы избежать огромных трудностей при решении, мы ввели упрощение: $v^{2{,}54} \approx v^3 \approx v^4$, так как $v \approx 1$, причем ошибка в интервале от 0° до 4° С не превышает 0,01.

В результате получилось

$$p_{\text{макс}} = \frac{B'RT - BR + BA' - B'A}{B' + (B'A - BA')\, k}.$$

Учитывая, что все это изменение состояния заключено в интервале температур от 0 до 4° С, мы использовали для вычисления A' и B' формулы (7).

Для вычисления коэффициента k были взяты значения удельного объема воды из таблиц Бриджмена при 0° С и при давлениях 1 *кг/см*² и 6000 *кг/см*².

Получились значения: $k = 2{,}01 \cdot 10^{-5}$, $l = 2{,}59 \cdot 10^{-5}$.

В формулу для p были подставлены вычисленные значения: $A = 9402$; $B = 8124$; $A' = 79{,}6$; $B' = 73{,}1$.

В результате давление $p_{\text{макс}}$, вычисленное по вышеприведенной формуле, оказалось для 0° С равным 204 *кг/см*².

По эмпирической формуле Люсанна [24]

$$t_{\text{макс}} = 0{,}0225\,(181 - p),$$

где в атмосферах давление 181 *атм*. Как видим из нашего уравнения получился результат, отличающийся от экспериментального на 9%. Если

учесть введенное нами упрощение, то нельзя не признать полученный результат приемлемым.

Аномалия частных производных термических коэффициентов воды. Из равенства

$$\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p}$$

выводится соотношение между частными производными термических коэффициентов расширения α и сжимаемости β:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Из опыта следует, что для большинства жидкостей

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p < 0.$$

Вода при температурах ниже 50° проявляет аномалию

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p > 0.$$

Мы проверили уравнение (5) для второй производной $\partial^2 v/\partial p \partial T$, знак которой совпадает со знаком $(\partial \alpha/\partial p)_T$ и противоположен знаку $(\partial \beta/\partial T)_p$.

Формула для второй производной весьма сложна.

Мы вычислили $\partial^2 v/\partial p \partial T$, пользуясь формулами (7) при $p = 1$ *кг/см*^{2} для 30, 40, 50, 60° С. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

t, °С	30	40	50	60
$\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \cdot 10^9$	54,33	—4,32	—49,37	—85,09

Перемена знаков соответствует экспериментальной и происходит между 30 и 40° С. Если приближенно положить изменение величины $\partial^2 v/\partial p \partial T$ пропорциональным температуре, то получается

$$\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} = 0,$$

при температуре 39,26° С, т. е. почти при 40° С.

Таким образом, выведенное нами уравнение состояния воды и следствия из него подтвердились не только для первых, но и для вторых производных параметров состояния. Отсюда представляется возможность проследить ход термических коэффициентов и их производных в пределах давлений до 12 000 *кг/см*^{2} и, проанализировав ход изменений коэффициентов k и l в уравнении с коэффициентами (5), расширить область применения этого уравнения выше давления 12 000 *кг/см*^{2}.

Приведенное уравнение состояния для воды. В уравнении состояния

$$p + \frac{A(1+kp)}{v^{\mu}} = \frac{RT}{v} + \frac{B(1+lp)}{v^{\nu}}$$

обозначим

$$A(1+kp) = A_p, \quad B(1+lp) = B_p.$$

Из условий для критического состояния

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0$$

выводится приведенное уравнение состояния:

$$\pi + \frac{\alpha}{\omega^{\mu}} = \frac{J_0 \tau}{\omega} + \frac{\beta}{\omega^{\nu}},$$

где

$$\pi = p/p_k; \quad \omega = v/v_k; \quad \tau = T/T_k;$$

$$\alpha = \frac{\nu}{(\nu-\mu)(\mu-1)} \frac{A_p}{A_k}; \quad \beta = \frac{\mu}{(\nu-\mu)(\nu-1)} \frac{B_p}{B_k}.$$

Проверим уравнение состояния для разных значений критических параметров (табл. 3)

Таблица 3

μ	$A_к$	B	$\frac{A_к}{v_к^{\mu}}$	$p_к + \frac{A_к}{v_к^{\mu}}$	$\frac{RT_к}{v_к} + \frac{B_к}{v_к}$	Источник
1,46	4212	4529	770	995,7	995,5	Эта работа
1,44	4169	3782	829	1054	1032	[19]
1,44	4078	3899	800	1025,3	1024,7	[1]

Мы видим, что уравнение состояния выполняется всего точнее при принятых нами параметрах критического состояния, почти столь же точно — по Дорсею [1] и хуже по Чжан Цин-ляну [19].

Выводы

1. Составлено уравнение состояния для обыкновенной воды (жидкая фаза) в температурных пределах от 0° до критического состояния.

2. Полученное уравнение состояния воды было расширено для давлений до 12 000 *кг/см*².

3. Полученное нами уравнение состояния для воды позволяет вывести из него следующие аномалии воды: максимум плотности воды при 4°, смещение этого максимума при возрастании давления в сторону низших температур, изменение знаков у производных — коэффициента расширения воды по давлению и коэффициента сжимаемости по температуре около 40°.

4. Изучение уравнения показало, что при возрастании температуры от 0° внутреннее аттракционное давление (сил притяжения) у воды сначала растет, проходит через максимум около 40° и дальше начинает падать; аналогичное положение имеет место у жидкой воды и для репульсионного давления (сил отталкивания). Это аномальное изменение молекулярного давления у воды, обусловленное изменением ее молекулярного строения, является основой для всех аномалий воды, хотя эти аномалии и проявляются при разных температурах.

5. Остается неизвестным калорическое уравнение состояния для воды, а без него нельзя объяснить аномалии теплоемкости; теплоемкость воды при постоянном давлении проходит через минимум около 40°. Однако едва ли случайно совпадение этой аномалии с указанной выше аномалией термических коэффициентов также около 40°.

Поступила
20.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance in All its Phases, National Bureau of Standard, Reinhold Publishing Co. New York, U. S. A., 1940, стр. 673.
2. Д. Д. Гольдгаммер, Уч. зап. МГУ, Отд. физ.-мат., вып. 6, 1884.
3. J. D. Bernal, D. L. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 8, 1933; перевод см. Успехи физ. наук, 14, 1934.
4. J. Ramakrishna Rao, Nature, 132, 480, 1933.
5. Н. П. Суворов, Уч. зап. МГПИ им. К. Либкнехта, Сер. физ.-мат., вып. 3, 7, 65, 1940.
6. Partington and Shilling, The Specific Heat of Gases, London, 1924.
7. J. Beatty and O. Bridgeman, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1365, 1927.
8. М. П. Вукалович и И. И. Новиков, Докл. АН СССР, 23, 767, 1939.
9. Smith and Keyes, Proc. Amer. Acad. Sci, 69, 285, 1934.
10. M. Born and K. Fuchs, Proc. Edinburgh Roy. Soc., № 926, 166, 391, 1938.
11. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
12. Eyring, Hirshfelder, J. Chem. Phys., 5, 896, 1937; 5, 577, 1937; Fürth, Proc. Cambr. Phys. Soc., 1941.
13. К. А. Путилов, Обзор термодинамических исследований А. И. Бачинского, Современные проблемы физико-химии и химической технологии, сборник II, Москва, 1938, стр. 151.
14. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sci., 47, 441, 1912.
15. Государственный океанографический институт, Доклады № 131. Гидрометеоиздат, 1947.
16. J. Keenan and E. Keyes, Thermodynamic Properties of Steam Including Data for the Liquid and Solid Phases, N. Y. Wiley, 1936.
17. Mech. Engng, 56, 92, 1934.
18. Landolt-Börnstein, Erganzungsband IIIa, Tab. 315, 1935; Mech. Eng., 53, 132, 1931.
19. Tsing-Lien Chang, Über die Wasserisotopen, Jena, 1936.
20. W. Koch, V. D. I.-Wasserdampftafeln, Verl. Oldenburg, Berlin, 1937; Z. V. D. I. 79, 1359, 1935; Mech. Engng, 57, 10, 1935.
21. International Critical Tables, III, 25, 1928.
22. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sci., 48, 309, 1912.
23. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys., 5, 964, 1937; Proc. Amer. Acad. Sci., 72, 46, 1937.
24. Lusanna e Buzzola, Nuovo Cimento, (3), 35, 31, 1894.

EQUATION OF STATE FOR ORDINARY WATER

N. P. Suvoroff (Moscow)

Summary

An equation of state for ordinary water (liquid phase) has been derived for temperatures from 0° up to the critical state. This equation was extended to include pressures up to 12000 kg/cm². The equation permits the following anomalies of water to be derived: maximum water density at 4°, shifting of the maximum to lower temperatures with rise in pressure, change in the signs of the derivatives: the coefficient of expansion of water with respect to the pressure and the coefficient of compression with respect to the temperature at about 40°. A study of the equation showed that with rise in temperature from 0° the internal attractive pressure (attractive forces) of water first increases, passes through a maximum at about 40° and then begins to fall. An analogous phenomenon takes place also with the repulsive pressure (repulsive forces) in liquid water. This anomalous change in the molecular pressure of water due to change in its molecular structure is the basis of all anomalies in water although the latter manifest themselves at different temperatures. The caloric equation for the state of water still remains unknown and without it one can not explain the anomalous heat capacity. The heat capacity of water at constant pressure passes through a minimum at about 40°. However the coincidence of this anomaly with the others indicated above for the thermal coefficients at about 40° is hardly fortuitous.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

СИСТЕМА АЛЬТАКС—КАПТАКС

А. Г. Стромберг и *В. Д. Богословский*

Классическая теория полярографии рассматривает только обратимые волны, причем диффузия рассматривается как единственная лимитирующая стадия электродного процесса. Однако подавляющее большинство волн органических соединений являются необратимыми. Одним из нас развита теория необратимых волн [1] на основе теории замедленного разряда-ионизации [2] и показано на опыте [3], что необратимые волны ряда неорганических ионов получают свое разъяснение на основе этой теории. При этом более глубокое понимание механизма электродного процесса достигается при одновременном изучении анодной и катодной волны, как это было показано нами [3] на примере систем ион металла—амальгама металла.

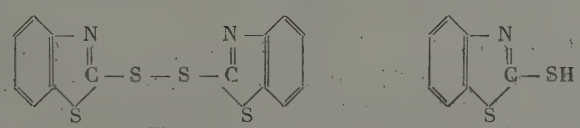
Целью данной работы является экспериментальное изучение необратимой анодно-катодной волны в органической окислительно-восстановительной системе альтакс—каптакс и теоретическое разъяснение механизма электродного процесса.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на полярографе конструкции УФАН [4]. Ток измерялся при помощи зеркального гальванометра М 25/2 с максимальной чувствительностью около 10^{-9} А/*мм*/*м* и с периодом колебания зеркальца $\sim$ 20 сек.

В качестве полярографического электролизера применялся Н-образный сосуд с агар-агаровой перемычкой. Вспомогательным электродом являлся насыщенный каломельный электрод. Кислород воздуха удалялся из раствора продуванием тока водорода.

Исходные вещества: альтакс [бензотиазолдисульфид (I)] и каптакс [2-меркаптобензотиазол (II)] непосредственно перед работой очищались перекристаллизацией из бензола. Исходные растворы альтакса и каптакса готовились в виде 0,01 *M* растворов в чистом этиловом спирте:

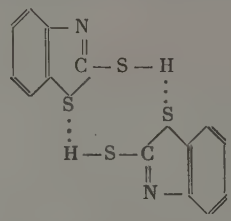


(I) (II)

На рисунке приведена полярограмма системы альтакс—каптакс в растворе состава: $1 \cdot 10^{-3}M$ альтакс, $2 \cdot 10^{-3}M$ каптакс, $0{,}26M$ $NaC_2H_3O_2$, $0{,}25M$ $HC_2H_3O_2$ в 75%-ном (по объему) водном растворе этилового спирта. Как видно из рисунка, на полярограмме получается раздвоенная анодно-катодная волна, что указывает на необратимость электродного процесса.

Эта анодно-катодная волна получает удовлетворительное разъяснение на основе развитой одним из нас теории необратимых волн [1], если предположить, что молекулы каптакса ассоциированы в растворе в виде двойных молекул.

Образование димеров каптакса может, очевидно, происходить за счет образования водородной связи между атомами водорода и серы (см. схематическое изображение циклического димера) подобно тому, как это имеет место, например, в органических кислотах [6].



Пусть лимитирующей стадией электродного процесса является электродная реакция:

$$RSSR + 2H^+ + 2e \rightleftarrows (RSH)_2 \qquad (1)$$

($R = C_7H_5NS$). Тогда уравнение анодно-катодной волны на основе теории замедленного разряда-ионизации запишется:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_к - i}{I_к} e^{\alpha\eta/b'} - \frac{I_а + i}{I_а} e^{-\beta\eta/b'}, \qquad (2)$$

где η — поляризация при токе i (η и i считаются положительными при протекании катодного процесса): $I_к$ и $I_а$ — катодный и анодный предельные токи (абсолютная величина); α и β — коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha + \beta = 1$); $b' = RT/zF$; z — число электронов, принимающих участие в электродном процессе (на один ион); i_0 — ток обмена, т. е. количество электричества, принимающее участие в электродном процессе в единицу времени при равновесном потенциале. Учитывая, что скорость обратного процесса можно на большей части катодной и анодной волны (см. рисунок) пренебречь (так как $\Delta\varphi_{1/2,\,ак} > 0.2V$, [1]) получим уравнения для катодной и для анодной волны

$$\varphi_к = \varphi_{1/2,\,к} - \frac{b}{\alpha} \lg \frac{i}{I_к - i}, \qquad (3)$$

$$\varphi_а = \varphi_{1/2,\,а} - \frac{b}{\beta} \lg \frac{I_а - i}{i} \qquad (4)$$

($\varphi_{1/2,\,к}$ и $\varphi_{1/2,\,а}$ — катодный и анодный потенциалы полуволн).

Из графика в координатах $\lg \frac{i}{I_к - i}$ и $(-\varphi)$ находим $b/\alpha = 0{,}084$ и $\alpha = 0{,}0288/0{,}084 = 0{,}34$; ($z = 2$ и $b = 0{,}0576/2 = 0{,}0288$ при 16°); и из графика в координатах $\lg \frac{I_а - i}{i}$ и $(-\varphi)$ находим $b/\beta = 0{,}044$ и $\beta = 0{,}0288/0{,}044 = 0{,}65$. Сумма $\alpha + \beta = 0{,}34 + 0{,}65 = 0{,}99 \approx 1{,}00$, в соответствии с теорией [1]. Отметим, что на графиках в указанных выше координатах опытные точки удовлетворительно располагаются на прямых линиях в соответствии с теоретическими уравнениями (3) и (4).

Обратимый потенциал полуволны ($\varphi_{1/2,\,обр}$) (т. е. значение потенциала полуволны анодно-катодной обратимой волны в том случае, если бы электродный процесс был обратим) вычисляется по формуле [1]:

$$\varphi_{1/2,\,обр} = \alpha\varphi_{1/2,\,к} + \beta\varphi_{1/2,\,а} = 0{,}34\,(-0{,}44) + 0{,}66\,(-0{,}09) \approx -0{,}22V \text{ (н. к. э.)} \qquad (5)$$

Отсюда стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы альтакс—каптакс в растворе данного состава (0,25 *M* NaAc

,25 M НАс в 75%-ном спирте) и при данном pH:

$$\varphi_1^0 = \varphi_{1/2,\ \text{обр}} - b \lg \frac{k_1}{k_2}, \qquad (6)$$

де k_1 и k_2 — коэффициенты в уравнении для предельного тока ($I = kc$) атодной и анодной волны. В нашем опыте концентрации окисленной RSSR) и восстановленной $(RSH)_2$ форм равны между собой, и поэтому

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{I_а}{I_к} = \frac{5{,}3}{4{,}0} \approx 1{,}33; \quad b \lg \frac{k_2}{k_1} = 0{,}029 \lg 1{,}33 \approx 0{,}003V.$$

Следовательно, $\varphi_1^0 = -0{,}21 - 0{,}003 \approx -0{,}21$ V (н. к. э.).

Равновесный потенциал вычисляем по формуле:

$$\varphi_р = \varphi_{1/2,\ \text{обр}} + b \lg \frac{I_к}{I_а} = -0{,}21 + 0{,}003 \approx -0{,}21\ V \text{ (н. к. э.)}.$$

Таким образом, в изученных нами условиях численные значения обра-имого потенциала полуволны, равновесного потенциала и стандартного кислительно-восстановительного потенциала почти совпадают между обой.

Важно отметить, что теоретически вычисленное значение равновесного отенциала (—0,21 V) удовлетворительно совпадает с опытной величиной —0,24 V) равновесного потенциала, определяемого графическим путем о пересечению поляризационной кривой с остаточным током (на ри-унке во все опытные значения тока внесена поправка на остаточ-ый ток; поэтому равновесный потенциал определяется графически, как очка пересечения поляризационной кривой с линией нулевого тока). асхождение в 0,03V между опытной и графической величиной нужно риписать, скорее, неточности графического определения равновесно-о потенциала, чем вычисленного, так как небольшие изменения оста-очного тока (например, из-за недостаточно тщательного удаления кисло-ода воздуха из раствора) могут сильно повлиять на величину потенциала, айденного графическим методом (рисунок).

Заметим также, что из-за сильной необратимости процесса окисления-осстановления в системе найденный графическим методом потенциал по пересечению поляризационной кривой с линией остаточного тока) ожет представлять собой некоторый «смешанный» потенциал и отличать-я от равновесного потенциала. Что же касается потенциала, измеренного а ртутном капельном электроде при отсутствии тока в цепи (например, омпенсационным методом), то этот потенциал является неравновесным: ри этом потенциале на ртутном капельном электроде протекает процесс онизации или разряда, в зависимости от термодинамического знака аряда поверхности ртути [5].

Таким образом для сильно необратимых органических окислительно-осстановительных систем можно рекомендовать вычислять равновесный отенциал по формуле (5), так как значения потенциалов полуволн и оэффициенты разряда и ионизации (по которым делается расчет) изме-яются с большой точностью. Поэтому вычисленные по формуле (5) зна-ения равновесного потенциала являются более точными, чем измерен-ые непосредственно из опыта.

Приведенный ток обмена [1]:

$$\lg i_0^0 = \lg \frac{i_0}{I_к^{\beta} I_а^{\alpha}} = -\frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi_{1/2,\ \text{ак}} = -\frac{0{,}35 \cdot 0{,}65}{0{,}0288} \cdot 0{,}35 = -2{,}76, \qquad (7)$$

тсюда $i_0^0 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$.

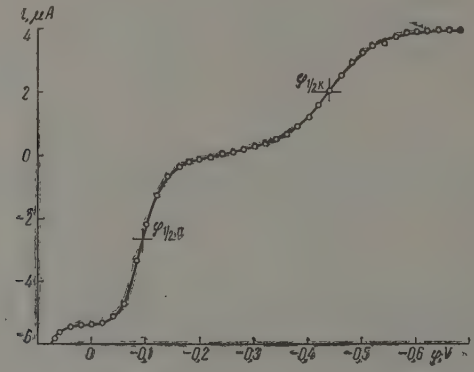
Ток обмена [1]

$$i_0 = i_0^0 I_к^\beta I_а^\alpha = 1{,}7\cdot 10^{-3}\cdot 4{,}0^{0{,}65}\cdot 5{,}3^{0{,}35} = 7{,}6\cdot 10^{-3}\ \mu A. \quad (8)$$

Нормальный ток обмена в растворе данного состава и при данно pH [1] *:

$$\lg j_0^0 = \lg i_0^0 + \lg \frac{k_D \tau^{1/2}}{0{,}0051} = -2{,}76 + \lg \frac{2{,}1\cdot 1{,}65^{1/2}}{0{,}0051} = -0{,}03. \quad (9)$$

Отсюда $j_0^0 \approx 1$ μA *см*² *mM*⁻¹ *л*.



Следует отметить, что другие предположения о механизме электрод ного процесса, т. е. об уравнении электродной реакции, лимитирук щей электродный процесс, приводят к резкому расхождению теори с опытом. Так, например, если предположить, что в растворе находятс неассоциированные одиночные молекулы каптакса RSH и медленна электродная реакция имеет вид:

$$RSSR + 2H + 2e = 2RSH, \quad (10)$$

то уравнение катодной волны не изменится [см. уравнение (8)], а ура нение анодной волны примет вид:

$$\varphi = \varphi_{1/2,\,а} - \frac{b}{\beta} \lg \frac{(I_а - i)^2}{i} \quad (11)$$

($b = 0{,}0288$). При этом из углового коэффициента прямой на графи в координатах $\lg (I_а - i)^2/i$ и $(-\varphi)$ получаем неправдоподобно больш значение $\beta = 1{,}03$ и

$$\alpha + \beta = 0{,}35 + 1{,}03 = 1{,}38.$$

Если предположить, что реакция (10) протекает в несколько стади с образованием промежуточного радикала например:

$$RSSR \rightleftarrows 2RS^*, \quad (12)$$

$$RS^* + H^+ + e \rightleftarrows RSH, \quad (12)$$

* Константу диффузионного тока k_D вычисляем по формуле $k_D = I/LC$. Хара теристика капилляра $L = m^{2/3}\cdot\tau^{1/6} = 2{,}88^{2/3}\cdot 1{,}65^{1/6} = 2{,}20$. Отсюда для катодной и ано ной константы диффузионного тока получаем значения 2,4 и 1,8. Среднее значен $k_D \approx 2{,}1$.

ичем электродная реакция (12б) является медленной, то уравнение одной волны по виду не изменится [см. уравнение (4)], но $b = 0{,}567$ V, к как $z = 1$; а уравнение катодной волны примет вид:

$$\varphi = \varphi_{1/2,\,\text{к}} - \frac{b}{2\alpha} \lg \frac{i^2}{I_{\text{к}} - i} \tag{13}$$

$= 0{,}057$ V). При этом из угловых коэффициентов анодной и катодной лн в соответствующих координатах [см. уравнение (4) и (13)] получаем $= 1{,}38$; $\beta = 0{,}56$ и $\alpha + \beta = 1{,}38 + 0{,}56 = 1{,}94$ (>1).

Таким образом, хорошее согласие теории с опытом в соответствии с равнением электродной реакции (1) и плохое согласие теории с опытом, ли принять для электродной реакции уравнений (10) или (12), позволяет елать вывод, что бóльшая часть молекул каптакса в изученном растворе исутствует в виде двойных молекул.

Следует отметить, что данные, полученные в этой работе, не исключают зможности образования радикалов RS* в качестве промежуточного одукта по реакции (12а), если предположить, что молекулы каптакса SH, полученные по реакции (12б), ассоциируют далее по реакции:

$$\text{RSH} + \text{RSH} \rightleftarrows (\text{RSH})_2. \tag{14}$$

Действительно, легко видеть, что реакции (12а),(12б) и (14) в сумме дают акцию (1), и поэтому уравнение (2) необратимой анодно-катодной волны дет справедливым также и в этом случае.

Выводы

1. Получена анодно-катодная волна органической окислительно-сстановительной системы альтакс—каптакс.
2. Хорошее согласие теории замедленного разряда-ионизации с опы-м указывает на ассоциацию молекул каптакса в двойные молекулы за ет водородной связи.
3. Предложен новый метод определения равновесного окислительно-сстановительного потенциала в сильно необратимых органических исли тельно-восстановительных системах.
4. Вычислен ток обмена в системе альтакс—каптакс.

Томский политехнический институт

Поступила 3.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 29, 409, 2152, 1955.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 31, 1704, 1957. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, Докл. АН СССР, 97, 107, 1954; Ж. физ. химии, 31, 1042, 1957 и др.
А. Г. Стромберг и И. Е. Быков. Заводск. лаборатория, № 11, 1380, 1948.
А. Г. Стромберг и А. З. Брайнина, Докл. АН СССР, 97, 863, 1954.
А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, изд. 5, ГНТИХП, Москва, 1953, т. I, стр. 521.

POLAROGRAPHIC STUDIES OF OXIDATION-REDUCTION SYSTEMS

THE SYSTEM ALTEX — CAPTAX

A. G. Stromberg and *V. D. Bogoslovskiĭ* (*Tomsk*)

Summary

Anodic and cathodic waves have been obtained of the organic oxidation - re-ction system Altex — Captax. The good agreement between the slow discharge-ion-ation theory and the experimental results indicates that the Captax molecules are as-ciated in pairs by hydrogen bonds. A new method has been proposed for measuring the dox potential of strongly irreversible organic oxidation - reduction systems. The change current in the Altex — Captax system has been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

III. РАСТВОРЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В КОНТАКТЕ С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

О. Г. Дерягина, Е. Н. Палеолог и *Н. Д. Томашов*

В связи с широким использованием полупроводниковых материал в технике большое значение приобретают процессы травления герман n-типа и особенно при наличии p — n-перехода, образующегося при спла лении его с индием. Подбор раствора и условий травления поверхнос германия при изготовлении полупроводниковых приборов до сего вр мени производится эмпирически, что приводит к частым случаям бра и не обеспечивает стабильности работы изготавливаемых приборов. Пре ставляло интерес поэтому выяснить, как же ведет себя германий в раство в контакте с индием и некоторыми другими металлами, входящими в ко струкцию полупроводниковых приборов и при наличии в нем p—n-пер хода.

Наиболее распространенным методом получения p — n-переход при изготовлении различных полупроводниковых приборов является м тод сплавления германия n-типа с индием в вакууме или в атмосфе инертного газа [1]. При этом, вследствие диффузии индия в германи на границе этих двух металлов образуется узкая зона p—n-переход После получения p—n-перехода к германию и индию припаиваются эле трические выводы, и вся система надежно изолируется от доступа воздух Готовый плоскостный диод представляет собой, таким образом, не мен чем четырехкомпонентную систему, состоящую из германия, индия, ме (электрические выводы) и олова (спай), находящихся в непосредственн контакте. В процессе изготовления поверхность диода перед помещени его в защитный герметичный корпус подвергается травлению.

Основная цель настоящей работы заключалась в исследовании эле трохимического поведения германия в многоэлектродной систе Ge—In—Sn—Cu и выяснении механизма его растворения.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в растворах 1 N NaOH с различным содержанием пе киси водорода (0,3N H_2O_2 и 1,0 N H_2O_2) и чистой H_2O_2 (17,5 N). Эти растворы бы выбраны, исходя из того, что щелочные растворы перекиси водорода являются осн ными травителями германия и широко применяются в настоящее время. Исследован проводили на отдельных образцах n-германия, индия, меди и олова, армирован в полистирол, на гальванических парах n-германий — медь и n-германий — индий, два металла были расположены в одной плоскости и изолированы друг от дру тонким слоем стекла (90—70 μ), а также на реальных плоскостных диодах *.

Для изготовления пар и отдельных образцов применяли монокристалл герман n-типа марки ДМ (удельное сопротивление R = 27—32 Ω *см*, диффузионная длина l = 2—2,6 *мм***). Образцы вырезали из середины монокристалла, толщина образцов бы

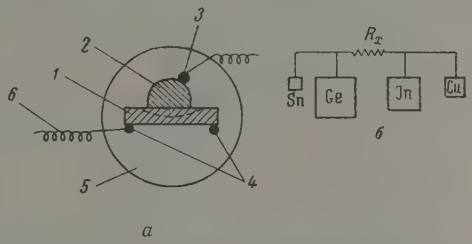
---

* Использовались плоскостные диоды типа ДГЦ-22.

** Некоторые опыты по саморастворению были проведены также на герман марки БМ (R = 5—10Ω *см*, l = 1,0—1,2 *мм*). Результаты этих измерений принци ально не отличались от результатов, полученных на германии марки ДМ.

менее 4—5 *мм*. Для осуществления электрического контакта к германию и помощи сплава олово—свинец припаивали медную проволоку. Перед опыта- поверхность германия зачищали порошком карбида бора, а также тонкими ко- ндовыми порошками, после чего образцы промывали дважды дистиллированной во- й. Готовые диоды заливали специальной пластмассой (эпоксидная смола) при темпе- гуре 60° и после ее затвердевания плифовывали до получения попе- чного среза. Дальнейшую обработ- поверхности диодов производили же, как для отдельных германи- ых образцов. На рис. 1 показано перечное сечение диода.

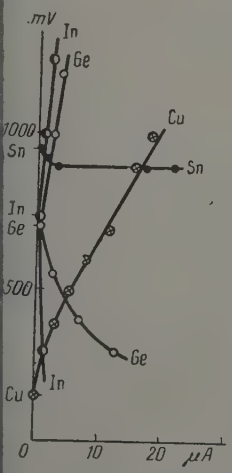
Поверхность германия перед ытом не подвергали специальному авлению, так как она оказывалась отравленной в исследуемых ектролитах уже в первые минуты сле погружения германия в рас- ор. Контрольные опыты показали, результаты измерений, получен- е на германии с предварительно авленой и нетравленой поверхно- ью, были одинаковы. Все измере- я проводили при 20° в непереме- аваемом растворе и без специально- затемнения. В целях уменьшения орости разложения перекиси водо- да длительные опыты проводили в темноте. Анализ раствора показал, что в таких овиях за время 5—6 час. не наблюдалось заметного изменения концентрации пере- си водорода.



а

Рис. 1. *а* — поперечное сечение диода; *б* — схема расположения и примерное соотношение площадей электродов в диоде: *1* — *n*-германий; *2* — индий; *3* — медь; *4* — олово; *5* — пластмасса (эпоксидная смола); *6* — электрические выводы; — — — условное обозначение *p* — *n*-перехода. R_x — переменное сопротивление (эквивалентное *p* — *n*-переходу)

Экспериментальные результаты. Для выяснения ведения германия в многоэлектродной системе Ge—In—Sn—Cu в выше- указанных растворах вначале на отдельных образцах снимались поляризационные кривые для всех четырех металлов — составляющих диода. Зная площади отдельных составляющих —электродов диода — и имея для них поляризационные характеристики, можно для каждого реального диода, как для обычной многоэлектродной коррозионной системы [2, 3], построить поляризационную диаграмму, а следовательно, определить направление и величину тока в цепи германия. Площади электродов —составляющих диода (рис. 1) определялись при помощи микроскопа и рисовального аппарата. В табл. 1 приводятся величины площадей электродов в диодах, на которых проводились измерения.



ис. 2. Поляризацион- я диаграмма для диода растворе 1 *N* NaOH

На рис. 2—4 приведены поляризационные диаграммы, построенные для одного и того же диода (с соотношением площадей $F_{Ge} : F_{In} : F_{Cu} : F_{Sn} = 11 : 8 : 3 : 1$) в растворах 1*N* NaOH ; 1*N* NaOH + 1*N* H_2O_2 и в чистой перекиси водорода (17,5 *N* H_2O_2).

Наиболее эффективным анодом в этих условиях (за исключением раствора 1*N* NaOH) является германий. Самым же эффективным катодом — едь. Индий и олово в зависимости от условий, являясь либо анодами, ибо катодами, сильно поляризуются и не оказывают поэтому заметного лияния на величину коррозионного тока. Следует отметить, что высокая нодная эффективность германия *n*-типа в данных условиях связана с изким коррозионным током в системе, т. е. с тем, что плотность тока на рмании оказывается ниже плотности анодного тока насыщения

Таблица 1

Площади электродов в изучаемых диодах

Диод	Площадь электрода, $см^2 \cdot 10^2$				Соотношения площадей			
	Ge	In	Cu	Sn	F_{Ge} :	F_{In} :	F_{Cu} :	F_{Sn}
1	1,31	1,07	0,19	0,14	9	7,6	1,3	1
2	1,65	0,73	0,29	0,17	9,8	4,5	1,7	1
3	1,17	1,48	0,77	0,10	11,7	14,8	7,7	1
4	1,52	1,51	0,53	0,08	19,0	18,0	6	1
5	1,46	1,03	0,38	0,13	11	8	3	1

($<$1,5—2 mA/$см^2$) [4—6]. Выше тока насыщения германий анодно оче сильно поляризуется и должен был бы быть малоэффективным анодо

В 1N NaOH основным анодом является олово. Германий этих условиях работает как катод и заметно не растворяется. Набл даемое же на опыте незначительное растворение германия происход за счет его саморастворения.

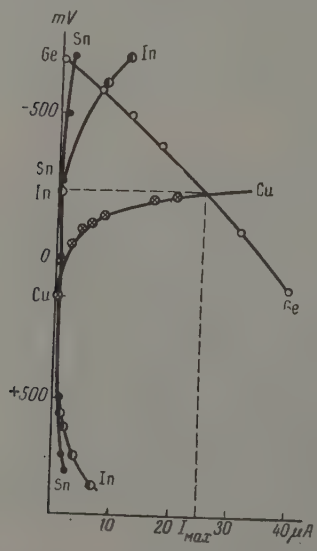


Рис. 3. Поляризационная диаграмма для диода в растворе 1 N NaOH + 1 N H_2O_2

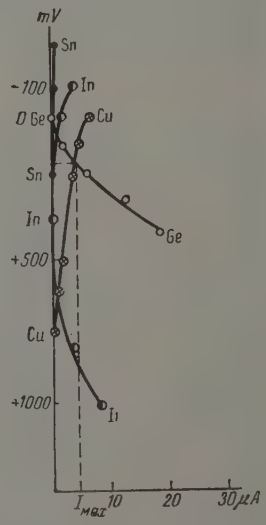


Рис. 4. Поляризационная диаграмма для диода в 17,5 N H_2O_2

Для исследования работы германиевого электрода в системе Ge—In Sn—Cu и подтверждения электрохимического механизма его раствор ния при травлении поверхности диода мы пользовались методом электр ческого баланса, т. е. определяли коррозионный ток в цепи германия количество германия, перешедшего в раствор. Поскольку основным ка дом в изучаемых условиях является медь, а олово и индий (как силь поляризуемые электроды) играют весьма малую роль, нами в первую о редь изучалась работа пары германий — медь *. Приготовленные, как у

* Соотношения площадей германиевого и медного электрода в паре были того порядка, что и у реального диода.

ывалось выше, пары германий—медь подклеивались полистироловым аком к стаканчикам, имеющим в дне отверстия определенного диаметра. течение опыта фиксировалось изменение силы тока, и измерялась раз- ица потенциалов между электродами пары через 3, 30 мин., 5 час. после ачала опыта. Через 5 час. цепь размыкалась и опыт прекращался. Во всех пытах сопротивление внешней цепи пары было постоянным и составляло 30 Ω.

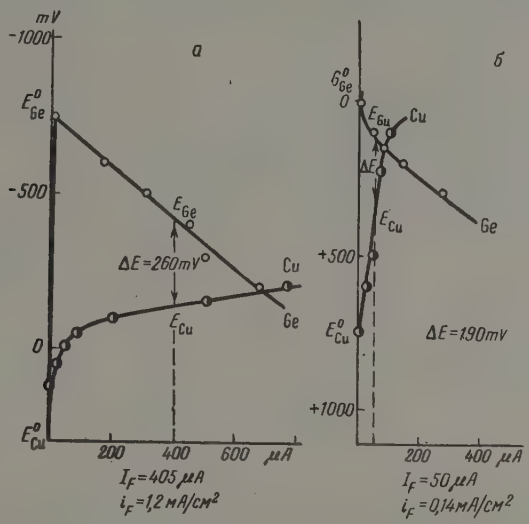


Рис. 5. Поляризационная диаграмма для пары Ge — Cu в растворах: *а* — 1 *N* NaOH + 1 *N* H_2O_2 и *б* — в 17,5 *N* H_2O_2

Продолжительные опыты (в течение пяти часов) были необходимы для олучения в объеме электролита содержания германия, достаточного ля количественного определения. По результатам измерений определя- лись средняя плотность коррозионного тока пары Ge—Cu, рассчитыва- лись соответствующее этой плотности тока количество растворившегося рмания * и определялось фактическое содержание германия в данном створе. Анализ раствора на содержание в нем германия производился олориметрическим методом [7]. Где это было возможно, после опыта при мощи двойного микроскопа Линника измерялся также и профиль по- рхности германия. По высоте излома профилограммы рассчитывалось личество германия, перешедшего в раствор [8]. Следует отметить хоро- ее совпадение между данными, полученными аналитическим и оптиче- им методами.

Экспериментально определяемая величина плотности тока, соответ- вующая скорости растворения германия в паре с медью, может быть ссчитана также и из поляризационной диаграммы. На рис. 5 приведены ляризационные диаграммы для пары германий—медь в растворах *N* NaOH + 1*N* H_2O_2 (*а*) и 17,5*N* H_2O_2 (*б*). Так, например в растворе *N* NaOH + 1*N* H_2O_2 при разности потенциалов между германием и медью = 260 mV (что соответствует условиям измерения при сопротивлении ешней цепи, равном 730 Ω) рассчитанная плотность тока пары (i_F') азывается равной 1,20 mA/*см*², экспериментально измеренная плотность

* Все расчеты производились на ионы Ge^{4+}.

тока для этих условий i_F равна 1,004 mA/*см*², т. е. между этими данными на
людается хорошее соответствие. В табл. 2 сопоставлены величины пло
ностей тока, экспериментально измеренные и полученные из поляриз
ционных диаграмм в растворах $1N$ NaOH + $0{,}3N$ H_2O_2, $1N$ NaOH
+ $1N H_2O_2$ и 17,5 N H_2O_2.

В $1N$ NaOH измерения силы тока пары не производились, так как
этом растворе, как указывалось выше, германий является катодом (рис. 2

Из табл. 2 видно, что, несмотря на хорошее совпадение между рассч
танными и экспериментально определенными значениями плотности ток

Таблица 2

Сопоставление значений плотности тока пары, полученных экспериментально и путем расчета

Электролит	Плотность коррозионного тока пары, mA/*см*²		
	из опыта i_F	из поляризационной диаграммы i'_F	рассчитано из данных хим. анализа
$1N$NaOH + $0{,}3N H_2O_2$	0,79	1,18	1,41
То же	0,50	0,95	2,34
$1N$NaOH + $1N H_2O_2$	1,05	1,12	4,42
То же	1,00	1,20	5,10
17,5 $N H_2O_2$	0,12	0,14	2,10
То же	0,10	0,16	2,93

(т. е. между i'_F и i_F) имеет место большое расхождение между этими вел
чинами и плотностью тока, соответствующей фактическому содержани
германия в растворе, т. е. во всех случаях $i_{общ} \gg i_F$, что, несомненн
является следствием процесса саморастворения германиевого электрод
Нами было определено саморастворение германия в этих растворах ка
в отсутствие тока, так и при анодной поляризации. Количество германи
в растворе, соответствующее величине саморастворения, определялос
весовым методом и из данных колориметрического анализа, принима
что при анодном растворении германия образуются ионы Ge^{4+}. На рис.
показано изменение скорости саморастворения германия в зависимост
от плотности анодного тока в растворах NaOH + H_2O_2 и H_2O_2.

Следует отметить, что скорость саморастворения германия *n*-ти
зависит от его потенциала и уменьшается по мере возрастания анодн
плотности тока.

Таблица 3

Потери германия при работе пары Ge — Cu

Электролит	Потери германия, *мг/см² час*				Доля потерь германия, %	
	за счет саморастворения, при плотности коррозионного тока i_F, S	за счет работы пары, F	Общая потеря германия		за счет саморастворения	за счет работы пары
			по расчету $(S+F)$	из анализа электролита		
$1N$NaOH + $0{,}3N H_2O_2$	0,54	0,52	1,07	0,96	50,4	49,6
То же	0,74	0,35	1,09	1,58	67,8	32,2
$1N$NaOH + $1N H_2O_2$	2,74	0,71	3,45	3,00	80,0	20,0
То же	2,78	0,68	3,46	3,46	80,0	20,0
17,5$N H_2O_2$	2,16	0,07	2,23	1,99	96,0	3,1
То же	2,03	0,08	2,11	1,73	96,7	3,3

Очевидно, что общее количество германия в растворе будет суммироваться из потерь германия, связанных с прохождением коррозионного тока i_F, возникающего за счет контакта германия с медью, и потерь, образующихся за счет саморастворения германия при данной плотности коррозионного тока. Общий баланс материальных потерь германия при работе пары германий — медь в разных растворах приводится в табл. 3.

Расхождения между вычисленными и экспериментальными данными общих коррозионных потерь находятся в пределах ошибок опыта.

Большое влияние на поведение германия в данной многоэлектродной системе оказывает состав электролита. При низких содержаниях перекиси водорода доля растворения германия за счет контакта с медью и саморастворения примерно одинакова. С увеличением концентрации перекиси водорода в растворе доля саморастворения значительно возрастает и в чистой перекиси водорода становится доминирующей.

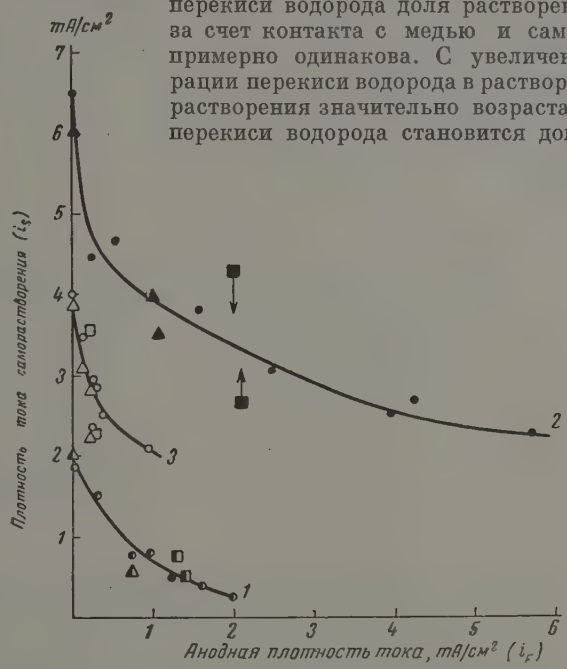


Рис. 6. Саморастворение германия при анодной поляризации в растворах: *1* — 1 *N* NaOH + 0,3 *N* H_2O_2; *2* — 1 *N* NaOH + 1 *N* H_2O_2 и *3* — в 17,5 *N* H_2O_2; треугольники — экспериментальные точки для пары Ge—Cu; квадраты—экспериментальные точки для диода

Последнее связано как с увеличением саморастворения германия в присутствии перекиси водорода, так и с меньшей эффективностью работы пары —Cu в этих условиях.

Результаты, полученные на парах германий — индий, подтверждают высокую поляризуемость последнего, так что контакт с индием практически не оказывает влияния на скорость растворения германия в изучаемых растворах. Скорость саморастворения индия в этих условиях очень мала.

Полученные результаты далее были проверены на плоскостных диодах. Диод, как уже упоминалось, представляет собой четырехкомпонентную систему (Ge—In—Sn—Cu), имеющую на границе германий—индий p-n-переход, эквивалентный некоторому переменному сопротивлению (рис. 1,*б*), и все электроды которой находятся в непосредственном контакте. Измерить силу тока между отдельными электродами такой системы

не представляется возможным, а поэтому значение плотности тока в цеп германия за счет контакта с другими металлами определялось из поляриза ционных диаграмм диода, построенных с учетом площадей электродо и разности потенциалов между германием и медью. Значение i_S, т. е плотности тока саморастворения германия при данной плотности ток i_F определялось из кривых (рис. 6). Для определения общего количеств германия, перешедшего в раствор при травлении диода, применялся мето снятия профилограмм. При этом при помощи двойного микроскопа Ли ника измерялся рельеф поверхности поперечного сечения диода. Вслед ствие различия в твердости германия, индия, олова и меди определени профиля поверхности необходимо было производить до и после возде ствия раствора, причем, во избежание ошибок, измерения производили в определенных, строго фиксированных участках поверхности. Прим нение колориметрического метода в этом случае не представлялось во можным из-за малой площади германиевого электрода, а следовательн весьма низких концентраций германия в растворе.

Таблица 4

Плотность тока и потери германия при травлении диода

Электролит	Плотность тока в цепи германия i_F, mA/см²	Плотность тока саморастворения германия i_S, mA/см²	Потери германия, мг/см² час		Доля потерь германия, %	
			Вычислено из значений $i_F + i_S$	Вычислено из профилограмм	за счет саморастворения	за счет контакт с медь
$1N NaOH + 0,3N H_2O_2$	1,35	0,50	1,25	1,58	27,1	72,9
$1N NaOH + 1N H_2O_2$	2,00	3,25	3,50	3,07	62,0	38,0
То же	2,05	3,25	3,52	3,03	61,3	38,7
$17,5N H_2O_2$	0,13	2,95	2,08	2,10	95,8	4,2
То же	0,13	2,95	2,08	2,09	95,8	4,2
	0,27	2,50	1,81	1,69	90,5	9,5

В табл. 4 приводятся экспериментальные данные, полученные при тра лении диодов в растворе $1N$ NaOH $+ 0,3\ N$ H_2O_2, $1N$ NaOH $+ 1N$ H_2O и в чистой перекиси водорода. Количество растворившегося германия определенное по методу профилограмм, хорошо совпадает с данными рассчитанными из значений i_S и i_F.

Если общую потерю германия K при травлении пары Ge-Cu ил диода пересчитать на плотность тока ($i_{общ}$) по известной формул $I = KnF/At$ и определить отсюда плотность тока саморастворения (i_S то мы получим вычисленные значения $i_S = j_{общ} - i_F$. Эти значения нан сены на кривые саморастворения германия, приведенные на рис. 6. Почт все рассчитанные таким образом точки довольно хорошо совпадают с эк периментальными. Следовательно, действительно общие потери германи в пересчете на плотность тока всегда укладываются в формулу $i_{общ} = = i_F + i_S$, где $i_{общ}$ — общая потеря германия, i_F — потеря германия з счет работы макроэлементов на поверхности диода и i_S — потеря германи за счет тока саморастворения. Полученные результаты, таким образом показывают, что контакт с медью, которая в разбираемых условиях яв ляется весьма эффективным катодом, заметно ускоряет растворение ге мания, особенно в растворах с малым содержанием перекиси водорода При больших содержаниях перекиси водорода германий в основно переходит в раствор за счет саморастворения. Выше уже указывалось что контакт с индием не вызывает ускорения растворения германия, чт объясняется сильной поляризуемостью индия в данных условиях. То же по-видимому, будет иметь место и для случая большей площади инди евого контакта.

Следует указать, что в разбираемых условиях травления, т. е. когда германий является наиболее эффективным анодом, а медь — катодом (т. е. ε_{Ge} отрицательнее ε_{Cu}), данное направление тока для p — n-перехода не является запорным.

На основании полученных результатов можно считать, что при травлении поверхности диода поведение германия n-типа соответствует работе германиевого электрода в многоэлектродной системе Ge—In—Sn—Cu, т. е. целиком определяется электрохимическими закономерностями.

Выводы

1. Изучено поведение германия n-типа в многоэлектродной системе Ge—In—Sn—Cu в растворах 1N NaOH с различным содержанием перекиси водорода.

На основании измерения скоростей электродных процессов указанных металлов определены сила и направление тока в ветви каждого электрода. Показано, что в данной многоэлектродной системе германий является анодом, медь — наиболее эффективным катодом, а олово и индий сильно поляризуются и (в зависимости от условий) являются либо катодами, либо анодами.

2. Показано, что суммарные потери германия n-типа в контакте с медью, индием и оловом определяются скоростью его анодного растворения и саморастворения. Соотношение между этими скоростями зависит от состава электролита. С увеличением содержания перекиси водорода в растворе доля потерь германия за счет саморастворения увеличивается.

Поведение германия n-типа при травлении диода в изучаемых растворах соответствует работе германиевого электрода в многоэлектродной системе Ge—In—Sn—Cu и определяется электрохимическими закономерностями.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
13.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Иоффе, Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1957.
2. Н. Д. Томашов, Докл. АН СССР, 30, 615, 1941.
3. И. А. Левин, Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Докл. АН СССР, 58, 1403, 1947.
4. D. Turner, J. Electrochem. Soc., 103, 252, 1956.
5. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 413, 1958.
6. Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов, А. З. Федотова, Ж. физ. химии, 34, 833, 1960.
7. Е. Б. Сендел, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
8. О. Г. Дерягина, Новые физико-химические методы исследования, Тр. ИФХ АН СССР, вып. 6, 69, 1957.

ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF SEMICONDUCTORS IN ELECTOROLYTE SOLUTIONS

III. DISSOLUTION OF GERMANIUM IN CONTACT WITH OTHER METALS

O. G. Deryaguina, E. N. Paleolog and *N. D. Tomashov (Moscow)*

Summary

The behavior of germanium in contact with other metals (In, Sn, Cu) in 1N NaOH solution containing various amounts of hydrogen peroxide has been investigated for the first time.

It has been shown that the rate of dissolution of germanium in contact with the metals is determined by the rate of self-solution and by the rate of solution due to the current of the germanium — copper couple. The contribution by self-solution of germanium has been shown to increase with increasing hydrogen peroxide concentration, becoming predominant in pure hydrogen peroxide. All results were confirmend on actual diodes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА И ДЛИНЫ ЦЕПИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

В. Д. Моисеев и М. Б. Нейман

В 1957 г. М. Б. Нейман, Н. И. Медведева и Е. С. Торсуева [1] предложили способ определения концентрации атомарного водорода в реагирующей смеси газов. Способ основан на использовании реакции гидрирования атомарным водородом этилена, меченного радиоуглеродом C^{14}:

$$\dot{H} + C_2^* H_4 \xrightarrow{k_1} \dot{C}_2^* H_5. \qquad (1)$$

Концентрация $[\dot{H}]$ определяется из выражения для скорости реакции (1):

$$w_1 = k_1 [\dot{H}] [C_2^* H_4], \qquad (2)$$

причем значение константы скорости k_1 берется из литературных данных, а концентрация $[C_2^* H_4]$ и скорость w_1 его расходования определяются на опыте (последняя часто при помощи изотопного кинетического метода [2]). Этот способ пригоден в отсутствие элементарных реакций гидрирования этилена молекулами или радикалами, иными, чем $[\dot{H}]$, — реакций, возможность протекания которых рассматривается в литературе (см. например, [3]):

$$\left.\begin{aligned} RH + C_2H_4 &\rightarrow \dot{R} + \dot{C}_2H_5, \\ \dot{R} + C_2H_4 &\rightarrow M + \dot{C}_2H_5 \end{aligned}\right\} \qquad (1')$$

Таким образом авторы [1] определили концентрацию [H] при термическом разложении пропана.

В настоящей работе мы применили указанный способ для определения концентрации атомарного водорода [H] в различные моменты времени реакции термического распада ацетальдегида. В этой реакции Патат и Саксе [4] определили концентрацию [H] другим методом — по скорости конверсии параводорода в ортоводород. При 820—822°K авторы получили для [H] значения $2{,}2—8{,}4 \cdot 10^8$ атомов $см^{-3}$.

Задача определения концентрации $[\dot{H}]$ указанным способом упрощается в избранной нами реакции из-за отсутствия мешающих реакций типа (1').

Экспериментальная часть

Реагенты. Ацетальдегид очищался двукратной перегонкой с отбором средней фракции. Полученный продукт очищался от растворенного воздуха путем многократного замораживания и откачки.

Метан аэрационный, содержащий лишь весьма малые примеси углеводородов и до 20% CO_2, очищался пропусканием сквозь серию ловушек с 96%-ной H_2SO_4 и 30%-ным раствором KOH.

Этан, полученный электролизом насыщенного раствора ацетата натрия, очищался пропусканием через серию ловушек с бромной водой и 30%-ным раствором KOH. От примеси воздуха этан освобождался многократным замораживанием в жидком азоте с последующей откачкой.

Этилен получался дегидратацией этилового спирта-ректификата над алюмосиликатным катализатором при 370—400° и очищался 96%-ной H_2SO_4 и 15%-ным раствором KOH. От воды этилен освобождался путем вымораживания при —80°, а от воздуха — путем многократного замораживания жидким азотом и откачки.

Меченый этилен был получен и очищен точно тем же способом, что и немеченый, из меченного углеродом C^{14} этилового спирта.

Установка. Работа проведена в стеклянной статической установке, изображенной схематически на рис. 1. Кварцевый реакционный сосуд 3 (диаметром 6 *см* и объемом 961 *см*³) был помещен в печь *4*. Печь представляла собой толстостенный стальной цилиндр со стальными же основаниями, со спиралью из нихромовой проволоки и с асбестовой электро- и теплоизоляцией. Термопара *15* была введена между печью и реакционным сосудом.

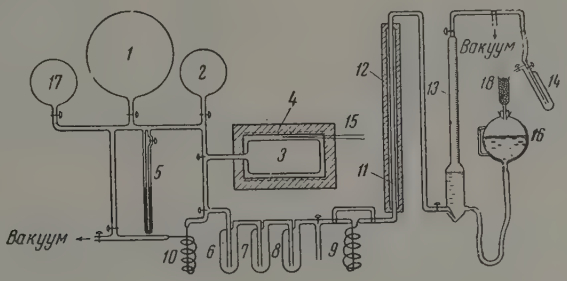


Рис. 1. Схема установки для крекинга ацетальдегида: *1* — колба со смесью CH_3CHO и $C^*_2H_4$; *2*—перепускной сосуд; *3* — реакционный сосуд; *4* — печь; *5* — ртутный манометр; *6* — *8* ловушки; *9* — *10* — змеевиковые ловушки; *11* — хроматографическая колонна; *12* — печь на колонне; *13* — бюретка для отбора газовых фракций; *14* — ловушка; *15* — термопара; *16* — сосуд со щелочью; *17* — колба с этаном; *18* — трубка с $CaCl_2$

Хроматографическая колонна *11* представляла собой стеклянную трубку длиной 2000 *мм* и диаметром 10 *мм*, наполненную силикагелем марки АСМ. Последний перед использованием тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался и прокаливался при 500°. Колонна *11* была помещена в латунную трубку и затем в печь *12*. Газы из колонны поступали в бюретку с раствором щелочи *13* через ртутный затвор.

Двуокись углерода, применявшаяся при хроматографии в качестве газа-носителя, получалась в сосуде Дьюара испарением сухого льда и могла поступать в колонну *11* как через ловушку *9*, так и помимо нее. Скорость тока CO_2 измерялась при помощи реометра.

Хроматографическое разделение продуктов реакции. В наших опытах смесь, подлежащая разделению, состояла из ацетальдегида, окиси углерода и метана (по несколько десятков *см*³), этана и этилена (по несколько *см*³) и следов водорода. Ацетальдегид, водород, окись углерода и бо́льшая часть метана отделялись способом, описанным в следующем разделе. Этан и этилен при помощи хроматографической колонны отделялись друг от друга и от небольших количеств CH_4 (и от H_2 и CO, в случае их присутствия). Оптимальными условиями разделения, найденными в наших опытах, были скорость тока 1,33 *см*³/*мин* и температура в печи *12* 50°.

Полученная в одном из опытов скорость выхода из колонны метана, этана и этилена («выходная кривая») при разделении смеси этих газов показана на рис. 2. Видно, что разделение газов хорошее. Состав исходной смеси в этом опыте был следующий (определен по давлению): 3,80 *см*³ метана; 0,75 *см*³ этана; 0,40 *см*³ этилена. Из колонны вышло: метана 3,80 *см*³; этана 0,75 *см*³; этилена 0,40 *см*³. Этот результат также говорит о чистом разделении компонентов газовой смеси.

Все последующие опыты по разделению продуктов реакции проводились в указанных оптимальных условиях. От опыта к опыту положение пиков на выходной кривой менялось в пределах одной минуты. Если в смеси имеется окись углерода, она выходит вместе с метаном. Присутствие или отсутствие метана не меняет положения пиков этана и этилена.

Качество разделения этана и этилена было также проверено в двух опытах с меченым этиленом. В первом из них разделялась смесь 1,80 *см*³ этана и 3,30 *см*³ меченого этилена с удельной активностью 300 имп./мин·*мг* $BaCO_3$. После разделения смеси было получено 3,35 *см*³ этилена и 1,85 *см*³ этана с удельной активностью 2 имп./мин·

·*мг* $BaCO_3$. Во втором опыте разделялась смесь примерно таких же количеств этана и меченого этилена с удельной активностью 2700 ± 100 имп./мин. · *мг* $BaCO_3$; этан после разделения приобрел активность 15 ± 1 имп./мин. · *мг* $BaCO_3$, т. е. в него перешло менее 1% активности этилена. Активность этилена практически не изменилась. Разделение такого качества было достаточным для наших целей.

Методика работы. Заранее составленная смесь ацетальдегида и меченого этилена с активностью 2700 имп./мин. · *мг* $BaCO_3$ из колбы *1* подавалась в перепускной сосуд *2* и затем забрасывалась в реакционный сосуд *3*, нагретый до 470°. Давление в нем становилось равным 300 *мм* рт. ст., из них 5,7 *мм* (менее 2%) $C_2^*H_4$, что составляет 1,78 *см*³ при 0° и 760 *мм* рт. ст. Через определенный промежуток времени *t* регистрировалось давление, и сейчас же смесь продуктов реакции выбрасывалась в последовательно соединенные ловушки *6—9*, из которых первые три охлаждались смесью метиловый спирт—сухой лед, а последняя — жидким азотом. В ловушках *6—8* задерживался непрореагировавший ацетальдегид. Окись углерода и метан откачивались через ловушку *10*, охлаждаемую жидким азотом для предотвращения потерь меченых этилена и этана.

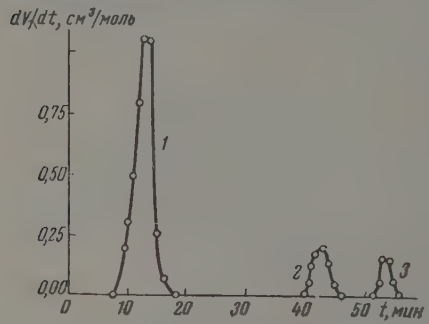


Рис. 2. Скорость выхода из колонны: *1*— метана; *2*— этана и *3* — этилена при хроматографическом разделении смеси этих газов

В ловушку *10* затем добавлялось несколько *см*³ немеченого этана *, и газы из этой ловушки (этан, этилен, следы метана) переморaживались в ловушку *9*, откуда вытеснялись током CO_2 в хроматографическую колонну. Из колонны газы поступали в бюретку *13*, где двуокись углерода поглощалась щелочью. Метан откачивался, этан замораживался в ловушку *14*, в другую такую же ловушку замораживался этилен. Этан и этилен после измерения их объемов сжигались над окисью меди до CO_2, двуокись углерода переводилась в карбонат бария и удельная активность последнего определялась обычным способом при помощи торцового β-счетчика.

Результаты эксперимента**. Опыты № 3—9 проводились точно в соответствии с только что описанной методикой. Методика проведения опытов № 1 и 2 отличалась лишь тем, что реакционный сосуд *3* был холодным; это соответствует времени $t = 0$, т. е. опыты № 1 и 2 были глухими. Полученная в этих опытах удельная активность этана, равная 40 имп./мин·*мг* $BaCO_3$, возникает отчасти из-за неполного разделения этана и этилена (см. выше), а отчасти, возможно, из-за наличия малой примеси меченого этана в меченом этилене. В опытах № 3—9 из измеренной удельной активности этилена α вычитались 40 имп./мин·*мг* $BaCO_3$, и полученная разность $\alpha' = \alpha - 40$ считалась истинной активностью этана, т. е. активностью, полученной за счет образования этана из меченого этилена путем его гидрирования.

Результаты опытов № 1—9 приведены в табл. 1. Там же приведено количество *v* меченого этана, найденное по формуле изотопного разбавления: $v = V\frac{\alpha'}{\alpha''}$.

Зависимость величины *v* от времени *t* и от Δp (т. е. от доли разложившегося ацетальдегида) представлена на рис. 3. Видно, что *v* увеличивается с увеличением *t* и линейно растет с ростом Δp.

В нескольких опытах, проведенных в тех же условиях температуры и давления, крекингу подвергался ацетальдегид без примеси этилена. Кинетика реакции оказалась такой же, как и в присутствии 2% этилена.

---

* Предварительные опыты показали, что меченого этана образуется столь мало, что его количество сколько-нибудь надежно можно определить только методом изотопного разбавления. Поэтому и было необходимо вводить в продукты реакции немеченый этан.

** В проведении опытов принимал участие студент Е. Д. Федоров.

Таблица 1

Определение количества меченого этана, образовавшегося при крекинге ацетальдегида в присутствии меченого этилена

№ опыта по порядку	t, мин	Δp, *мм* рт. ст.	V колич. добавл. немеч. этана, *см*³	α измер. уд. акт. этана, имп / мин.·*мг* $BaCO_3$	$\alpha' = \alpha - 40$ истин. уд. акт. этана, имп / мин.·*мг* $BaCO_3$	α'' уд. активн. этилена, имп / мин.·*мг* $BaCO_3$	v колич. мечен. этана, образовав. при крекинге	
							*см*³	*ммоль*·10^{-3}
1	0	0	3,0	40	0	2700	0	0
2	0	0	3,0	41	0	2700	0	0
3	2	50	3,0	59	19	2700	0,019	0,85
4	3	65	2,9	63	23	2700	0,024	1,1
5	4	71	3,8	57	17	2700	0,023	1,0
6	6,5	89	3,2	74	34	2700	0,038	1,7
7	13	121	2,6	100	60	2700	0,054	2,4
8	30	148	3,5	93	53	2700	0,064	2,9
9	30	148	2,9	102	62	2700	0,062	2,8

что согласуется с литературными данными [5]. Результаты одного из опытов представлены на рис. 4.

В табл. 2 показаны для разных моментов времени значения скорости w расходования ацетальдегида (получены из кривой на рис. 4) и значения скорости w' образования меченого этана (получены из кривой на рис. 3). Принималось, что $w' = w_1$ и что активность этана, полученного из меченого этилена, равна активности последнего.

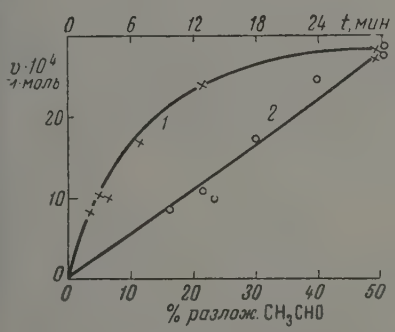


Рис. 3

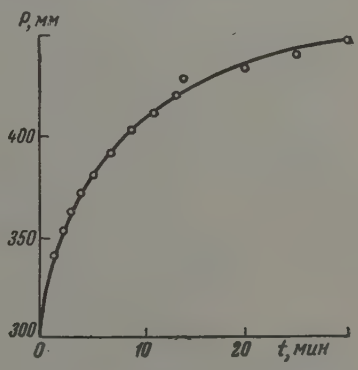


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость: *1* — количества меченого этана от времени и *2* — от доли (в %) разложившегося ацетальдегида. По оси абсцисс — время t в минутах и доля распавшегося ацетальдегида $\Delta p/p_0 \cdot 100$; по оси ординат — количество меченого этана в сосуде в миллимолях

Рис. 4. Изменение давления при крекинге ацетальдегида

Обсуждение результатов

Концентрация атомов водорода вычислялась по формуле (2) в предположении: $[C_2{}^*H_4] \approx \text{const} = 7{,}0 \cdot 10^{16}$ *молек./см*³ (см. выше);

$$k' = 0{,}09 \cdot 10^{-10} \exp\{-4100/RT\} = 5{,}7 \cdot 10^{13} \text{см}^3\text{сек}^{-1}\ \text{молек.}^{-1}\ [6]^*.$$

Результаты приведены в табл. 2. Видно, что концентрация [H] в наших

* Работа [6], по-видимому, единственная, в которой для реакции (1) приводится не только выход по столкновениям, но и энергия активации, необходимая для наших расчетов.

Таблица 2

Концентрация атомов водорода при крекинге ацетальдегида

t, мин.	$w = -\frac{d}{dt}[CH_3CHO] = \frac{dp}{dt}$		$w' = \frac{d}{dt}[C_2H_6] = k'[\dot{H}][C_2^*H_4] = w_1$		$[\dot{H}] = \frac{w'}{k'[C_2^*H_4]}$ атомов/см³; $k' = 5{,}7\cdot10^{-13}$ | $k' = 3{,}4\cdot10^{-14}$	
	мм/мин	молек./см³сек	см³NTP/сосуд.мин.	молек./см³сек	см³/молек.сек	см³/молек.сек
0	75,0	157.10^{14}	$12{,}5\cdot10^{-3}$	$78{,}0\cdot10^{11}$	$2{,}0\cdot10^{8}$	$3{,}4\cdot10^{9}$
1	16,5	$34{,}5\cdot10^{14}$	$8{,}3\cdot10^{-3}$	$52{,}0\cdot10^{11}$	$1{,}4\cdot10^{8}$	$2{,}3\cdot10^{9}$
2	11,5	$24{,}1\cdot10^{14}$	$6{,}3\cdot10^{-3}$	$39{,}4\cdot10^{11}$	$1{,}1\cdot10^{8}$	$1{,}7\cdot10^{9}$
4	8,0	$16{,}7\cdot10^{14}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$26{,}8\cdot10^{11}$	$7{,}0\cdot10^{7}$	$1{,}2\cdot10^{9}$
6	6,3	$13{,}2\cdot10^{14}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$21{,}8\cdot10^{11}$	$5{,}7\cdot10^{7}$	$9{,}5\cdot10^{8}$
10	4,3	$9{,}0\cdot10^{14}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$14{,}7\cdot10^{11}$	$3{,}8\cdot10^{7}$	$6{,}4\cdot10^{8}$
15	2,8	$5{,}9\cdot10^{14}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{11}$	$2{,}0\cdot10^{7}$	$3{,}4\cdot10^{8}$
20	2,0	$4{,}2\cdot10^{14}$	$0{,}5\cdot10^{-3}$	$2{,}9\cdot10^{11}$	$8{,}0.10^{6}$	$1{,}3\cdot10^{8}$
30	0,8	$1{,}7\cdot10^{14}$	$0{,}1\cdot10^{-2}$	$0{,}6\cdot10^{11}$	$2{,}0\cdot10^{6}$	$3{,}0\cdot10^{7}$

опытах изменялась от $2\cdot10^8$ атомов/*см*³ в начальный момент времени до $2\cdot10^6$ атомов/*см*³ через 30 мин. *.

Можно считать, что наши результаты согласуются с данными Патата и Саксе. Это служит некоторым свидетельством в пользу корректности примененного нами метода. Следует добавить, что точность этого метода сильно ограничена малой точностью, с которой известна константа скорости элементарной реакции (1). Заметим также, что близость наших результатов и результатов Патата и Саксе не свидетельствует в пользу вывода этих авторов о молекулярном (а не радикально-цепном) механизме крекинга ацетальдегида. Еще Летор [7] показал, что результаты Патата и Саксе отнюдь не противоречат представлениям о цепном механизме крекинга ацетальдегида. Большое количество данных, полученных с тех пор, свидетельствует о том же (см. особенно [8]).

Наши экспериментальные результаты позволяют оценить среднюю длину цепи l при термическом разложении ацетальдегида. Действительно, любой акт инициирования цепи — такой:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O + [\dot{H}] \tag{3}$$

или более вероятный:

$$CH_3CHO \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}HO \rightarrow \dot{C}H_3 + CO + \dot{H}, \tag{4}$$

связан с образованием атома водорода, который регистрируется по его реакции с меченым этиленом. Эта регистрация не является каким-либо вмешательством в реакцию крекинга, ибо получившийся этильный радикал порождает вместо себя ацетильный радикал, ведущий цепь **:

$$\dot{C}_2H_5 + CH_3CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O + C_2H_6, \tag{5}$$

---

* Или от $3\cdot10^9$ до $3\cdot10^7$ атомов/*см*³, если принять: $k = 10^{-2}\cdot10^{-10}\,e^{-5000/RT} = 3{,}4\cdot10^{-14}$ *см*³ *сек.*$^{-1}\cdot$*молек*$^{-1}$ [1].

** Согласно общепринятой теперь схеме Райса—Герцфельда [11], которая в записи Никлоса [9] такова:

$$CH_3CHO + M \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}HO + M \text{ (инициирование);}$$

$$\dot{C}HO\,(+M) \rightarrow CO + \dot{H}\,(+M);$$

$$\dot{H} + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3\dot{C}O;$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3\dot{C}O\,(+M) \rightarrow CO + \dot{C}H_3\,(+M) \\ \dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}O \end{array}\right\} \text{(цепь);}$$

$$2\dot{C}H_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M \text{ (обрыв,)}$$

очно так же, как это делает атом водорода:

$$\dot{H} + CH_3CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O + H_2. \qquad (6)$$

то, как нам кажется, объясняет отсутствие ингибирования этиленом еакции крекинга ацетальдегида [5].

Скорость $w_и$ образования атомарного водорода [по реакциям (3) и (4)] ть скорость инициирования цепной реакции крекинга. В отсутствие еакции (6) $w_и = w_1$, и длина цепи

$$l = \frac{w}{w_1} = \frac{-\frac{d}{dt}[CH_3CHO]}{\frac{d}{dt}[C_2^*H_6]}:$$

нашем случае ($w = dp/dt$; линейный рост концентрации $[C_2^*H_6]$ с ростом p) из этого выражения получаем

$$l = \frac{\Delta p}{\Delta p_{C_2^*H_6}}.$$

остроив график зависимости Δp от $\Delta p_{C_2^*H_6}$ (кривая *1* на рис. 5), полуаем из наклона этой кривой (точнее, прямой): $l = 840$ звеньев. Это — ерхний предел (по данным наших опытов) для средней длины цепи.

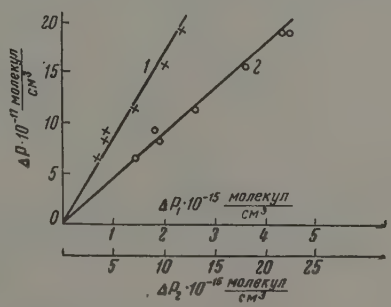


Рис. 5. К определению длины цепи при крекинге ацетальдегида. Количество разложившегося ацетальдегида $\Delta p = -\Delta p_{CH_3CHO}$ в зависимости от: *1* — количества образовавшегося меченого этана $\Delta p_1 = \Delta p_{C_2^*H_6}$ и *2* — от суммы $\Delta p_2 = \Delta p_{C_2^*H_6} \cdot 10^{-2}$ $(-\Delta p_{CH_3CHO})$

Если же помимо реакции (1) реакция (6) также имеет место, то $w_и = w_1 + w_6$. Исходя из данных Никлоса и Дюваля [9], обнаруживших —2% H_2 (а также $\geqslant 0{,}5\%$ C_2H_6) при крекинге CH_3CHO ($T = 1250°$ K), ерхним пределом для скорости можно считать $w_6 = 10^{-2}w$.

Построив график зависимости Δp от суммы $\Delta p_{C_2^*H_6} + 10^{-2}\Delta p$ (кривая на рис. 5), получим прямую, из наклона которой в качестве нижнего редела найдем для средней длины цепи: $l = 90$ звеньев. Истинная длина епи будет, вероятно, значительно ближе к верхнему пределу, чем к нижему (так как при 470° водорода в продуктах реакции получится, видимо, раздо меньше *, чем 1%) и составляет, можно полагать, 500—700 звеньев.

В литературе нет опытных данных о длине цепи l при термическом еинициированном) крекинге ацетальдегида. Однако, приняв схему айса, можно вычислить l как отношение количеств метана и этана в родуктах реакции. По данным Никлоса и Дюваля [9], при 1250° K метана продуктах реакции $47{,}5 \pm 1\%$, этана $\geqslant 0{,}5\%$, следовательно, $l \leqslant$

* Другие авторы не обнаруживали водорода при крекинге ацетальдегида в обсти температур около 470°.

$\leqslant$ 100 звеньев. По данным Земани и Бертона [10], при 740° К отношени $\frac{[C_2H_6]}{[CO]+[CH_4]}$ является величиной порядка 1/4000; следовательно, $l \approx 200$ звеньев. Наша оценка ($l = 500$—700 звеньев) является, видимо, боле точной, что связано с большей, чем у упомянутых авторов, относительно точностью в определении этана (меченого).

Выводы

1. Метод добавки меченого этилена применен для определения кон центрации атомов водорода в ходе крекинга ацетальдегида при 470° $p_0 = 300$ *мм* рт. ст.

2. Показано, что в указанных условиях концентрация атомарного во дорода изменяется от $2 \cdot 10^8$ атомов/*см*^{3} в начале реакции до $2 \cdot 10^6$ атомов/*см* при 50% превращения.

3. Оценена длина цепи реакции крекинга ацетальдегида.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Н. И. Медведева и Е. С. Торсуева, Докл. А СССР, 115, 347, 1957.
2. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
3. В. В. Воеводский, В сб. «Вопросы химической кинетики, катализа реакционной способности», М., 1955, стр. 150.
4. F. Patat und H. Sachsse, Z. phys. Chem., B.31, 105, 1935.
5. J. R. Smith, Trans. Faraday Soc., 35, 1328, 1939.
6. B. de B. Darwent a. R. Roberts, Disc. Faraday Soc., 14, 55, 1953.
7. M. Letort, J. chim. phys., 9, 327, 419, 1954.
8. M. Niclause, Rev. Inst. franç. pétrole, 9, 327, 419, 1954.
9. M. Niclause et X. Duval, J. chim. phys., 47, 850, 1950.
10. P. D. Zemany a. M. Burton, J. Phys. and Colloid Chem., 55, 949, 195
11. F. O. Ricea, K. F. Herzfeld, J. Amer. Chem. Soc., 56, 284, 1934.

ESTIMATION OF THE CONCENTRATION OF ATOMIC HYDROGEN AND OF THE KINETIC CHAIN LENGTH IN THE THERMAL DECOMPOSITION OF ACETALDEHYDE

V. D. Moiseev **and** ***M. B. Neiman*** *(Moscow)*

Summary

The addition of labelled ethylene has been used to determine the concentration atomic hydrogen in the course of the cracking of acetaldehyde at 470°C and P_0=300 m Hg. It has been shown that under these conditions the atomic hydrogen concentrati changes from $2 \cdot 10^8$ atoms/cm^3 at the start of the reaction to $2 \cdot 10^6$ atoms/cm^3 at 50% co version. The kinetic chain length of acetaldehyde cracking has been estimated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ KBr—KJ—H_2O ПРИ 25°С

Л. Л. Макаров и К. К. Евстропьев

Хорошо известно [1], что KBr и KJ при высоких температурах обра-ют непрерывный ряд твердых растворов с диаграммой плавкости, от-осящейся к третьему типу классификации Розебума. С понижением мпературы наблюдается их распад, сопровождающийся выделением аметного количества тепла [2]. Ограниченная взаимная растворимость Br и KJ при 25° отмечалась ранее Амадори и Пампанини [3] и Хевиг-урстом [4]. Теплоты образования твердых растворов KBr—KJ при 25° удовлетворительной точностью определены Бруни и Амадори [5] и не-авно Листером и Мейерсом [6].

Настоящая работа выполнена с целью уточнения изотермы раствори-ости системы KBr — KJ — H_2O, установления границ существования вердых растворов KBr — KJ и определения изменения изобарного по-енциала ΔZ при их образовании при 25°. При обсуждении результатов спользованы теоретические соотношения, предложенные Васастьерной Гови [7] и Нейманом [8].

Экспериментальная часть

При изучении изотермы растворимости нами была применена методика, овершенно аналогичная описанной в статье [9]. В целях химического нализа использованы радиоактивные изотопы Br^{82} ($T_{1/2} = 35{,}8$ часа) и ^{131} ($T_{1/2} = 8$ дней). Упругость паров воды определялась изопиестическим етодом. Коэффициенты активностей компонентов твердого раствора вы-ислялись путем графического интегрирования уравнений А. В. Сторон-ина — М. М. Шульца [10] в форме:

$$\left.\begin{aligned} d\lg_{10} f^{(т)}_{KBr} x^{(т)}_{KBr} &= \varphi(x)\, x^{(т)}_{KJ} d\lg_{10} p_{H_2O}, \\ d\ln_{10} f^{(т)}_{KJ} x^{(т)}_{KJ} &= -\varphi(x)\, x^{(т)}_{KBr} d\lg_{10} p_{H_2O}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

де

$$\varphi(x) = \frac{x^{(ж)}_{H_2O}}{x^{(т)}_{KBr} x^{(ж)}_{KJ} - x^{(ж)}_{KBr} x^{(т)}_{KJ}};$$

$^{(т)}$ — «рациональный» коэффициент активности ($\lim f^{(т)} = 1$ при $x_i^{(т)} = 1$); — давление паров воды над исследуемыми растворами; x — молярная оля; т и ж — индексы фаз.

Полученные экспериментальные данные собраны в табл. 1 и 2.

В последнем столбце табл. 1 представлены значения коэффициента ристаллизации D, определяемого из соотношения:

$$D_{Br,\,KJ} = \frac{x^{(т)}_{KBr} m^{(ж)}_{KJ}}{x^{(т)}_{KJ} m^{(ж)}_{KBr}} = \frac{1}{D_{J,\,KBr}}. \quad (2)$$

Таблица 1

Результаты исследования системы KBr—KJ — H_2O при 25°C

Состав раствора			Состав твердой фазы		$D_{KJ,KBr}$	$D_{Br,KJ}$	Метод анализа
m_{KBr}	m_{KJ}	Σm_i	x_{KBr}	x_{KJ}			
5,75	10^{-5}	5,75	1,00	10^{-8}	0,051	—	По J^{131}
5,37	0,66	6,03	0,994	0,006	0,051	—	То же
5,34	0,70	6,04	0,993	0,007	0,056	—	» »
4,58	2,39	6,97	0,976	0,024	0,049	—	» »
4,35	2,58	6,93	0,972	0,028	0,048	—	» »
4,07	3,35	7,42	0,950	0,050	0,064	—	» »
3,83	4,25	8,08	0,932	0,068	0,066	—	» »
3,20	5,72	8,92	0,898	0,102	0,064	—	» »
3,06	6,06	9,12	0,877	0,123	0,071	—	» »
2,35	7,24	9,59	0,842	0,158	0,061	—	По Br^{82}
2,26	7,29	9,55	0,837	0,163	0,061	—	То же
2,14	7,43	9,57	0,160	0,840	—	0,66	» »
2,25	7,37	9,62	0,144	0,856	—	0,55	» »
1,84	7,57	9,41	0,085	0,915	—	0,38	» »
1,36	8,02	9,38	0,064	0,936	—	0,40	» »
1,18	8,14	9,32	0,062	0,938	—	0,46	» »
1,16	8,14	9,30	0,061	0,939	—	0,46	» »
10^{-5}	8,98	8,98	10^{-6}	1,00	—	0,45	» »

Таблица 2

Данные по изопиестированию насыщенных растворов KBr—KJ при 25°C

Состав исследованного раствора			Состав стандартн. раствора	a_{H_2O}	p_{H_2O}	Метод анализа
m_{KBr}	m_{KJ}	Σm	m_{Ca_2Cl}			
5,75	10^{-5}	5,75	—	0*,8071	19,18	Весовой
4,46	2,08	6,74	2,851	0,7670	18,22	По J^{131}
4,31	3,00	7,31	2,964	0,7535	17,90	То же
3,39	5,58	8,97	3,437	0,6953	16,52	По AgBr + AgJ
3,36	5,61	8,97	3,428	0,6963	16,54	» J^{131}
2,69	6,99	9,68	3,600	0,6747	16,03	» AgBr + AgJ
2,40	7,21	9,61	3,636	0,6705	15,93	» AgBr + AgJ
1,50	7,88	9,38	3,592	0,6760	16,06	То же
10^{-5}	8,98	8,98	3,500	0,6877	16,34	» »

Изотерма растворимости системы KBr — KJ — H_2O при 25° представлена на рис. 1. Прямые линии являются нодами. Черными точками показаны данные Амадори и Пампанини [3], треугольниками — составы растворов, изученных нами изопиестическим методом.

Результаты изопиестирования насыщенных тройных растворов представлены на рис. 2. Экспериментальные данные хорошо передаются двумя прямыми, пересекающимися в тройной точке K, которой соответствуют: водный раствор состава $m_{KJ} = 7{,}21$ и $m_{KBr} = 2{,}40$ и два твердых раствора: $x_{KJ} = 0{,}16$ и $x_{KJ_2} = 0{,}89$. Отчетливый линейный характер зависимости p_{H_2O} от концентрации позволяет определить методом интерполяции значения p_{H_2O} для тех точек изотермы растворимости, для которых известен состав сосуществующей твердой фазы, и, следовательно, получить все необходимое для вычисления коэффициентов активностей компонентов.

Результаты интегрирования уравнений (1) собраны в табл. 3. При вычислении среднеионных коэффициентов активностей в водных раство

Таблица 3

эффициенты активностей f_{KBr} и f_{KJ} и среднеионные коэффициенты $\gamma_{\pm KBr}$ и $\gamma_{\pm KJ}$ в водных насыщенных растворах при 25°C

$x^{(T)}_{KBr}$	$f^{(T)}_{KBr}$	$f^{(T)}_{KJ}$	m_{KBr}	γ_{KBr}	m_{KJ}	γ_{KJ}
1,00	1,00	(5,55)	5,75	0,641	10^{-5}	0,69
0,994	1,00	2,2	5,37	0,65	0,66	0,68
0,993	1,00	2,4	5,34	0,65	0,70	0,72
0,976	0,99	6,1	4,58	0,65	2,39	0,67
0,972	0,99	6,3	4,35	0,66	2,58	0,70
0,950	1,00	5,5	4,07	0,66	3,35	0,79
0,932	0,99	5,8	3,93	0,64	4,25	0,78
0,898	0,98	6,5	3,20	0,66	5,72	0,79
0,877	1,00	5,9	3,06	0,65	6,06	0,84
0,842	1,00	5,64	2,35	0,71	7,24	0,84
0,837	1,05	5,47	2,26	0,73	7,29	0,86
0,110	7,65	1,00	2,25	0,73	7,37	0,82
0,085	8,6	0,99	1,84	0,72	7,57	0,85
0,064	8,5	0,99	1,36	0,72	8,02	0,83
0,062	7,6	1,00	1,18	0,77	8,14	0,83
0,061	7,8	1,00	1,16	0,77	8,14	0,83
$\sim 10^{-5}$	(7,65)	1,00	$\sim 10^{-5}$	(0,76)	8,98	0,836

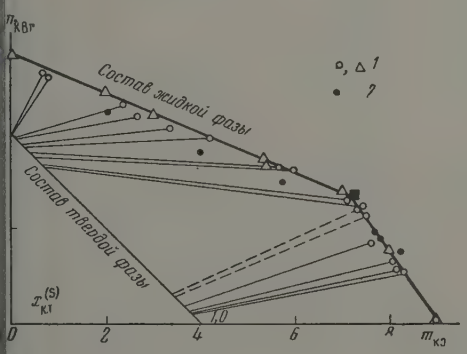


Рис. 1

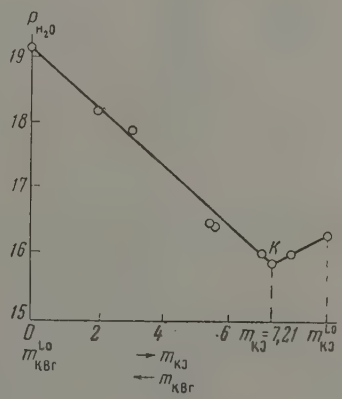


Рис. 2

Рис. 1. Изотерма растворимости системы KBr — KJ — H_2O при 25°

. 2. Изотерма упругости паров воды над растворами, насыщенными относительно смеси KBr и KJ при 25°

использованы ранее опубликованные нами значения γ в бинарных ных растворах KJ [11].

Погрешность в определении коэффициентов активностей оценивается ± 1—3%, что соответствует погрешности в величине ΔZ, равной $\pm 4\%$.

Обсуждение результатов

Для каждой области существования твердых растворов характерно тоянство коэффициентов активностей. Причем для растворителя (комента, присутствующего в бо́льшем количестве) $f^{(T)} = 1$ с большой пенью точности, тогда как для растворенного вещества коэффициент ивности имеет большие отклонения от среднего значения ($f^{(2)}_{KBr} = 8 \pm 0,4$

и $f_{KJ}^{(1)} = 5{,}2 \pm 1$). Однако такая ошибка в величине f незначительно сн зывается при вычислении ΔZ.

Коэффициенты активности компонентов, находящихся в состоян крайнего разведения, в соответствии с постоянством коэффициента а тивности растворителя, приняты равными их значениям в насыщенн твердых растворах. Вычисленное на этом основании значение γ_{KJ} (п $m_{KJ} \to 0$) совпадает с величиной, получающейся по правилу Харнед

$$\gamma_{KJ}\begin{pmatrix} m_{KJ}\to 0 \\ m_{KBr}=5{,}75 \end{pmatrix} \approx \frac{1}{2}\left[\gamma_{KJ(m_{KJ}-5{,}75)} + \gamma_{KBr(m_{KBr}=5{,}75)}\right].$$

Таблица 4

Некоторые термодинамические функции твердых растворов KBr—KJ при 25°C

x_{KBr}	Калорий на 1 моль		Кал/град.моль $\Delta S^{изб}$	$\bar{\nu}/\bar{\nu}_{KBr}^{x_{KBr}}\bar{\nu}_{KJ}^{x_{KJ}}$
	$-\Delta Z$	ΔH		
0,98	37,8	—	—	—
0,96	—	85,3	0,168	0,985
0,94	73,7	—	—	—
0,92	—	157	0,295	0,975
0,90	91,7	—	—	—
0,88	—	217	0,370	0,970
0,86	98,4	—	—	—
0,84	98,4	264	0,436	0,965
0,75	—	331	—	—
0,50	—	361	—	—
0,25	—	319	—	—
0,11	72,3	178	0,200	0,985
0,09	—	150	—	—
0,07	65,5	—	—	—
0,05	—	88	0,134	0,99
0,03	43,5	—	—	—
0,01	—	19	0,037	1,0

Обозначения: $\bar{\nu}$ — среднее геометрическое из частот колебаний ионов в смешанных кристаллах; $\bar{\nu}_i$ — то же в чистых кристаллах i-того компонента.

В табл. 4 приведены значения ΔZ, вычисленные из соотношения

$$\Delta Z_{p,\,T} = x_1\Delta\mu_1 + x_2\Delta\mu_2,$$

где μ — химический потенциал.

Представляет интерес тот факт, что между взаимной растворимост KBr и KJ и коэффициентами активности наблюдаются весьма прост соотношения:

$$x_{KBr}^{(II)насыщ} \approx \frac{f_{KJ}}{f_{KJ}+f_{KBr}} \approx \frac{1}{1+f_{KBr}}, \qquad x_{KJ}^{(I)насыщ} \approx \frac{f_{KBr}}{f_{KBr}+f_{KJ}} \approx \frac{1}{1+f_{KJ}},$$

которые совершенно аналогичны ранее описанным для системы RbCl CsCl [12]. На рис. 3 сопоставлены значения ΔH * и $T\Delta S$ для процес образования твердых растворов KBr—KJ из чистых кристаллов. Знач ния ΔS оказались заметно выше, чем ΔS при образовании регулярн растворов (или при смешении идеальных газов).

* Так как в литературе нет цифровых значений ΔH, то последние были нами р числены по формуле приближения статистической теории Васастьерна. В раб Листера и Мейерса показано, что получаемые таким образом для KBr — KJ значен удовлетворительно согласуются с опытными.

Этот результат находится в согласии с известными из литературы анными для твердых растворов KCl—NaCl [14], KCl—KBr [15] и др. месте с этим он противоречит требованиям теории Васастьерна — Гови 7], согласно которой ΔS должно иметь значение, несколько меньшее, ем $\Delta S_{рег}$.

Теория, как известно, учитывает только конфигурационную составляющую ΔS, так как в ее основе лежит модель идеального ансамбля частиц (дефекты кристаллической решетки по Шоттки или по Френелю не рассматриваются) и, кроме того, постулируется идентичность колебательных движений ионов в чистых и смешанных кристаллах [16]. Этому, однако, противоречит ряд опытных данных.

В ряде случаев избыточная энтропия ($\Delta S^{изб} = \Delta S - \Delta S_{рег}$) может быть объяснена существованием аномально большого числа дефектов по Шоттки, как это имеет место в смешанных кристаллах KCl—NaCl [14]. В случае KCl — KBr [15], такое объяснение оказалось неудовлетворительным. Окончательное решение этого вопроса, видимо, станет возможным после тщательного изучения структуры твердых растворов и колебательных спектров ионов.

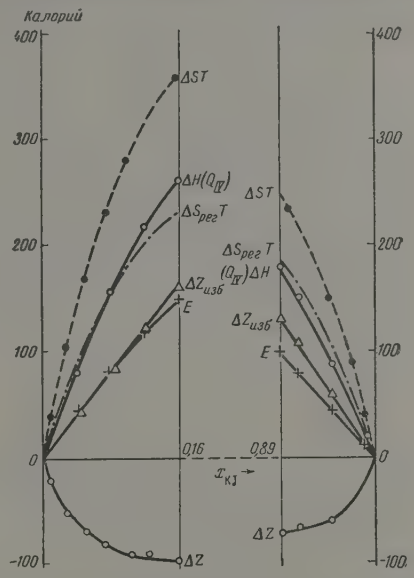


Рис. 3. Некоторые термодинамические характеристики твердых растворов KBr — KJ при 25° (Между 0,16 и 0,69 пробел смешиваемости)

Заметим, что $\Delta S^{изб}$ для растворов KBr—KJ уже при молярной доле растворенного компонента 0,08 оказывается выше самых больших значений $\Delta S^{изб}$ в твердых растворах KCl — KBr или KCl—RbCl [17]. Если предположить, что $\Delta S^{изб}$ обусловлена изменениями в колебательных движениях ионов, можно ожидать следующих смещений в частотах их колебаний (табл. 4).

На рис. 3 нанесены также значения энергии деформации E, вычисленные из соотношений Неймана [8] в предположении отсутствия упорядоченности в распределении смешивающихся ионов и действия закона аддитивности молекулярных объемов:

$$E = T\left[\frac{\alpha_{KBr}}{k_{KBr}}(V_{KJ} - V_{KBr})\,x_{KBr}^2 x_{KJ} + \frac{\alpha_{KJ}}{k_{KJ}}(V_{KJ} - V_{KBr})\,x_{KBr}\,x_{KJ}^2\right], \qquad (6)$$

где α и k, соответственно, — коэффициенты расширяемости и сжимаемости; V — молекулярный объем.

Эти значения, как показывает рис. 3, удовлетворительно согласуются с значениями избыточного изобарного потенциала растворов KBr—KJ ($\Delta Z^{изб} = RT\Sigma x_i \ln f_i$). Особенно хорошее согласие наблюдается для величин, относящихся к процессу, вызывающему расширение основной решетки [K (J) Br]. Вместе с этим учет упорядоченности (если допустить справедливость постулированной Васастьерна модели твердых растворов) приводит к резкому несоответствию этих величин.

Авторы выражают надежду, что более четкие заключения о термодинамике растворов KBr—KJ станут возможными после завершения работ по изучению этих растворов в широком интервале температур.

В заключе́ние авторы приносят благодарность проф. А. Н. Мурин за внимание и интерес к работе, проф. А. В. Сторонкину и до М. М. Шульцу за предложенный ими метод расчета коэффициенто активности.

Выводы

1. Изучены изотермы растворимости и упругости паров воды дл системы KBr—KJ—H_2O при 25°. Установлено образование твердых ра творов KBr—KJ с пробелом смешиваемости от 16 до 89 мол.% KJ.

2. По методу Сторонкина — Шульца вычислены коэффициенты акти ностей компонетов в водном и твердом растворах. Показано, что в обеи областях существования твердых растворов коэффициенты активносте сохраняют постоянное значение.

3. Вычислен ряд термодинамических функций твердых раствор KBr — KJ для 25°: ΔZ, ΔH, ΔS и энергия деформации. Показано, чт энтропия твердых растворов заметно выше, чем энтропия регулярны растворов, и что избыточный изобарный потенциал системы KBr—K хорошо согласуется с энергией деформации.

4. Указано на несоответствие полученных данных статистической тео рии Васастьерна — Гови и на качественное согласие с данными други авторов.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков и С. Жемчужный, ЖРФ-ХО, 38, 1078, 1906. Н. С Курнаков, Собр. избр. соч., т. 1, 325, 1938; I. B. Wrznewsky, Z anorgan. Chem., 74, 95, 1912.
2. С. Жемчужный и Ф. Рамбах. Z. anorgan. allgem. Chem., 65, 403, 1910
3. M. Amadory, G. Pampanini, Atti R. Acad. dei Linc Roma., 20, 11, 1911
4. R. I. Havighurst, E. Mack. I. Rand Blake, J. Amer. Chem. Soc., 47 1, 1925.
5. G. Bruni, M. Amadory, Atti ist Veneto, 71, 251, 1911.
6. B. W. Lister and Meyers. J. Phys. Chem., 62, 145. 1958.
7. I. Wasastjerna. Soc. Sci. Fenn. Comm. Ph.-Math. 15, 1949. V. Hovi, Soc Sci. Comm. Phys.-Math. 15, 15, 16. 17. 1950
8. T. H. Neuman, Z. Elektrochem., 57, 724, 1953.
9. А. П. Ратнер и Л. Л. Макаров, Ж. физ. химии, 32, 1809, 1958.
10. А. В. Сторонкин и М. М. Шульц, Вест. ЛГУ, 116, 153, 1954.
11. Л. Л. Макаров, К. К. Евстропьев и Ю. Г. Власов, Ж. физ химии, 32, 1618, 1958.
12. Л. Л. Макаров и Ю. Г. Власов, Докл. АН СССР, 120, 1958.
13. I. Wasastjerna, Soc. Sci. Fenn. Comm. Ph-Math., 15, 3, 1949.
14. W. H. Barret, W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc., 76, 366 370, 1954
15. W. H. Mc Coy, W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc., 78, 23, 5995, 1956
16. I. Wasastjerna, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys.,-Math., 13, 5, 1945.

THERMODYNAMIC STUDY OF THE SYSTEM KBr - KI - H_2O AT 25° C

L. L. Makarov and *K. K. Evstrop'ev (Leningrad)*

Summary

Isotherms of the solubility and vapor pressure of water in the system KBr —KI — H_2O at 25°C have been investigated. Solid solutions of KI and KBr have been shown to form with a gap in miscibility from 16 to 89 molecular percentages of KI. The activity coefficients of the compounds in the aqueous and solid solutions have been calculated by the Storonkin—Schultz method. It has been shown that in both regions of existence of solid solutions the activity coefficients preserve a constant value.

The thermodynamic functions of the solid solutions of KBr — KI, namely, ΔZ, ΔH, ΔS at 25°C and the energy of deformation have been calculated. It has been shown that the entropy of solid solutions is markedly higher than that of regular solutions and that the excess isobaric potential of the system KBr—KI agrees well with the deformation energy. It has been pointed out that there is a disagreement between the data and the statistical theory of Wasastjerna—Hoviand that there is qualitative agreement with the data of other authors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 9

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ВЯЗКОСТИ ДЕЙТЕРОГЛИЦЕРИНА И ЭТИЛЕНДЕЙТЕРОГЛИКОЛЯ

И. Б. Рабинович, В. И. Мурзин и Л. С. Жилкин

Из всех физических свойств тяжелой воды вязкость обнаруживает наибольший изотопный эффект, около 20° он составляет 25% [1], при различии молекулярного веса у D_2O и H_2O на 11%.

У неассоциированных жидкостей наблюдается значительно меньший изотопный эффект в вязкости. Так, полное замещение водорода дейтерием в циклогексане вызывает увеличение вязкости при 20° на 6,5 % [2], в то время как молекулярный вес увеличивается на 14,5% *.

С целью выяснения связи изотопного различия в вязкости с ассоциацией посредством водородной связи мы изучили влияние замещения водорода дейтерием в гидроксильных группах глицерина и этиленгликоля на вязкость этих соединений.

Таблица 1

Вещество	Ат. % D	ρ_4^{20}	n_D^{20}
CH_2OD-CH_2OD	97	1,1469	1,42994
CH_2OH-CH_2OH	0	1,1136	1,43197
$CH_2OD-CHOD-CH_2OD$	96	1,3007	1,47149
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	0	1,2613	1,47397

Дейтерий вводился в спирты путем многократного обмена с тяжелой водой, сопровождавшегося разгонкой в вакууме. Все вещества тщательно очищались и обезвоживались. Содержание дейтерия, плотность (ρ_4^{20}) и показатель преломления (n_D^{20}) изотопных аналогов приведены в табл. 1. Вязкость определялась с точностью $\sim 0{,}2\%$.

Таблица 2

Изотопный эффект в вязкости этиленгликоля CH_2OD-CH_2OD и дейтероглицерина $CH_2OD-CHOD-CH_2OD$

t, °C	Этиленгликоль, сантипуаз			Глицерин, сантипуаз		
	η_H	η_D	η_D/η_H	η_H	η_D	η_D/η_H
10	33,80	36,35	1,090			
20	21,65	23,40	1,080	1410,0	1643,0	1,165
30	14,15	15,15	1,070	612,0	708,9	1,158
40	9,60	10,15	1,060	284,0	324,7	1,143
50	6,90	7,30	1,055	142,0	160,4	1,130
60	5,15	5,40	1,05	81,3	91,0	1,12
70	3,95	4,10	1,04	50,6	56,2	1,11
80	3,10	3,20	1,03	31,9	35,1	1,10
90	2,40	2,45	1,02	21,3	23,3	1,09

Как видно из табл. 2, при 20° изотопный эффект в вязкости для дейтероглицерина составляет 16,5%, а для этиленгликоля — 8,3% при различии молекулярного веса изотопных аналогов в обоих случаях 3,2%.

* Приводим округленные величины.

Замещение дейтерием водорода, образующего водородную связь, вы зывает уменьшение нулевой энергии (ε_0) колебаний, соответствующих этой связи. Приближенный расчет показывает, что для характеристиче ского колебания 175 $см^{-1}$, отвечающего связи OH——O, имеем: $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_{O,H} - \varepsilon_{O,D} = 3\cdot10^{-16}$ эрг на молекулу. Наряду с этим в первом прибли жении

$$\bar{n}_D / \bar{n}_H = e^{(U_H - U_D)/kT} = e^{-\Delta\varepsilon_0/kT},$$

где n — число молекул, не участвующих в ассоциации посредством во дородной связи; U — энергия разрыва ее. Отсюда следует, что при 25 отношение $\bar{n}_D/\bar{n}_H$ составило бы примерно 0,99, если в ассоциате или про странственной молекулярной сетке на каждую молекулу приходилос бы по одной водородной связи.

По данным [3], среднее число водородных связей, которыми моле кула связана с цепью, в одноатомных спиртах, — от метанола до пента нола—, составляет примерно 1,4. Как следует из спектров комбинацион ного рассеяния света водой [4], между 25 и 90° в среднем на каждую моле кулу ее в пространственной молекулярной сетке приходится несколь больше двух водородных связей.

Ввиду наличия в молекуле глицерина трех гидроксильных групп и исходя из его физических свойств, принято считать [5], что структур глицерина тоже представляет собой пространственную молекулярну сетку. Вполне возможно, что такую сетку образует и этиленгликоль. В всяком случае следует полагать, что у этих высокоассоциированных жид костей на одну молекулу в сетке или ассоциате приходится не менее дву водородных связей. Ввиду этого, согласно приведенному выше ориентиро вочному расчету, получается, что замещение водорода гидроксильны групп дейтерием в изученных веществах вызывает увеличение числа во дородных связей примерно на процент*. Если учесть энергию водородно связи в спиртах [6], то отсюда следует, что указанное изотопное заме щение приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействи по этой связи в глицерине и этиленгликоле на величину порядк 100 *кал/моль*.

Увеличение энергии ассоциации по водородной связи при замещени образующего ее водорода дейтерием подтверждается тем, что, согласн экспериментальным данным, при этом увеличивается теплота парообра зования у одноатомных спиртов на величину ~100 *кал/моль* [7], воды — на 330 *кал/моль* [1] (~25°). Увеличение степени ассоциации дей тероспиртов, по сравнению с их водородными аналогами, подтвержден также соответствующими криоскопическими измерениями [8].

Согласно известной точке зрения Эйринга [9] и других исследователей энергия активации вязкого течения ($\varepsilon_в$) составляет определенную долю ** энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкости. В сильно асс циированных жидкостях, степень ассоциации, а следовательно, и межмо лекулярная энергия, обусловленная ассоциацией, в значительной мер зависят от температуры, а потому от нее зависит и величина $\varepsilon_в$. По-види мому, из-за изменения ассоциации формула $\eta = A\exp(\varepsilon_в/RT)$ неудовлет ворительно описывает температурную зависимость вязкости сильно ас социированных жидкостей. Однако понятие «энергия активации вязко течения» и экспоненциальная зависимость вязкости от величины $\varepsilon_в$, над полагать, приложимы и к таким жидкостям. Поэтому для каждой данно температуры должно быть справедливо выражение

$$\eta_D / \eta_H = (A_D / A_H)\, e^{(\varepsilon_{в,D} - \varepsilon_{в,H})/RT}. \quad (1$$

* Предполагается, что число имеющихся водородных связей в несколько ра больше числа «разорванных» связей. Изотопное различие дисперсионной межмо лекулярной энергии [10] мало по сравнению с различием в энергии ассоциаци по водородной связи.

** У неассоциированных веществ: 1/3—1/4; у воды, в зависимости от температуры от 1/2 до 1/4 [9].

рудно что-либо определенное сказать о величине A_D/A_H, но, вероятно, основном отношение η_D/η_H определяется экспоненциальным множителем авнения (1). В то же время рассмотренная выше сравнительно большая отопная разность энергии ассоциации по водородной связи означает, о изотопное различие величины $\varepsilon_в$ у воды, глицерина и этиленгликоля, роятно, составляет десятки *кал/моль*. Согласно уравнению (1), этим жно объяснить наблюдаемый изотопный эффект в вязкости указанных ществ.

Таким образом, мы полагаем, что сравнительно большой изотопный эфкт в вязкости ассоциированных жидкостей объясняется тем, что он споненциально зависит от изотопной разности в энергии активации зкого течения, а эта величина, в свою очередь, экспоненциально свяна с изотопной разностью в нулевой энергии колебаний, соответствуюх водородной связи.

Мы выражаем благодарность академику АН УССР А. И. Бродскому роф. А. З. Голику за обсуждение результатов данной работы.

Выводы

1. Замещение водорода дейтерием в гидроксильных группах глицерина зывает увеличение вязкости на 16,5÷9,0% в интервале 20—90° С.
2. При таком же замещении в этиленгликоле вязкость в интервале 10— С увеличивается на 9,0÷2,0%.
3. Большой изотопный эффект в вязкости изученных ассоциированных дкостей объяснен тем, что он экспоненциально зависит от изотопной ности энергии активации вязкого течения, а эта величина, в свою очеь, экспоненциально связана с изотопной разностью нулевой энергии ебаний, соответствующих водородной связи.

Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила 16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИИЛ, 1953.
J. A. Dixon, R. W. Schiessler, J. Phys. Chem., 58, 430, 1954.
G. Oster. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 11, 175, 1943.
P. C. Cross, S. Burnham, P. A. Leighton, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1134, 1937; J. H. Hibben, J. Chem. Phys., 5, 166, 1937.
Е. Г. Понедельникова, В. В. Тарасов, Докл. АН СССР, 96, 1191, 1954; В. В. Тарасов, Е. Г. Понедельникова, Докл. АН СССР, 96, 789, 1954.
Л. Паулинг, Природа химической связи, ГХИ, 1947.
J. Beermans, J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. belges, 56, 72, 1947; И. Б. Рабинович, Н. А. Соколов, П. И. Артюхин, Докл. АН СССР, 105, 762, 1955.
И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова, С. М. Рустамов. Докл. АН СССР, 114, 590, 1957.
С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, 1948.
И. Б. Рабинович, З. В. Волхова, Докл. АН СССР, 122, 844, 1958.

THE ISOTOPIC EFFECT IN THE VISCOSITY OF DEUTEROGLYCERINE AND ETHYLENEDEUTEROGLYCOL

I. B. Rabinovich, V. I. Murzin and *L. S. Zhilkin* (Gorkii)

Summary

A study has been made of the viscosity of glycerine (I) and ethyleneglycol (II) in h the hydroxyl hydrogen has been replaced by deuterium, in comparison with the sity of the ordinary compounds. Determinations were made in the temperature range 90°C. The value of η_D/η_H is 1.165—1.090 for I and 1.09—1.02 for II. The large es for the isotopic effect are explained by its exponential dependence upon the iso- difference in activation energy of viscous flow, which in turn is exponentially related e isotopic difference in zero energy of vibrations that correspond to the hydrogen bond.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФУЗИИ, ПЕРЕНОСА И ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ КОБАЛЬТА

Г. А. Тетерин и О. А. Есин

Для понимания ряда природных явлений и промышленных проце сов существенное значение имеет строение силикатных расплавов. Одн из методов исследования его может служить определение абсолютн и относительной подвижности компонентов системы [1].

В статье сообщаются результаты одновременного изучения абсолю ной подвижности, чисел переноса и коэффициентов массопередачи к тиона кобальта в расплавах $CoO—SiO_2$.

Экспериментальная часть

Методика. Описанная в литературе установка для определения подвижнос катиона железа в расплавленном $FeO—SiO_2$ [2] слишком сложна, особенно, если учес высокие температуры плавления силикатов кобальта. Достаточно надежные резул таты могут быть получены и при помощи сравнительно простого экспериментальн устройства, изображенного на рис. 1.

В корундизовый тигель *1* (диаметр 3—3,5 *см*, высота 8—10 *см*), расположе ный в изотермической зоне печи угольного сопротивления и изолированный от нагре теля корундовой трубой, а также уплотнительной набивкой из ZrO_2, помещался исс дуемый силикат *2*, полученный сплавлением химически чистых окислов [3]. После е расплавления в тигель вводился спиралеобразный вольфрамовый катод *3*, верхняя рабочая часть которого для предотвращения побочных замыканий была заключе в корундизовую рубашку *4*. Затем в расплав погружались две корундизовые трубки и *6*, диаметр которых тщательно измерялся при помощи микроскопа МИР-1М. Высо жидкости внутри трубок контролировалась вольфрамовым стержнем, присоединенн к положительному полюсу. В момент замыкания электрической цепи глубина погруж ния электрода фиксировалась при помощи специального зажима *7*. После этого от ренное расстояние устанавливалось на двух стержнях, на концы которых был напес радиоактивный силикат исследуемого состава. Количество его и интенсивность изл чения были одинаковы. Затем стержни, один из которых *8* служил анодом, погружали в расплав трубок на 1—3 *мм*, и система выдерживалась при заданной температуре полного растворения радиоактивного силиката. После этого через одну из трубок (рис. 1 трубка *6*) пропускался постоянный ток, параметры которого фиксировали в течение всего опыта. В другой трубке *5* перемещение изотопа осуществлялось ли за счет самодиффузии и конвекции. В ходе электролиза сила тока *I* и напряжение обычно не изменялись. Время опыта подбиралось таким образом, чтобы меченый к бальт не достигал дна тигля. Расстояние, проходимое им, обычно не превыша 20—30 *мм*.

После окончания электролиза ячейка быстро замораживалась и при помощи кору дового диска разрезалась вдоль вертикальной оси для отделения трубок друг от дру Затем их поверхность очищалась от силиката, стенки трубок стачивались и помещали против узкой щели (1—1,5 *мм*), прорезанной в толстом свинцовом блоке, поглоща шем γ-лучи. Измерения интенсивности излучения Co^{60} проводились на установке типа счетчиком Гейгера. Малые концентрации Co^{60} уточнялись, для чего часть трубок с а тивностью, близкой к нулю, делилась на кусочки в 3—4 *мм*, и содержащийся в н силикат просчитывался ранее описанным способом [4].

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены типичные кривые распределения интенсивнос излучения по длине образца. Они показывают, что «меченый» кобал перемещается под действием тока на заметно большее расстояние, чем отсутствие электролиза. Поскольку трубки *5* и *6* находятся практичес

одинаковых условиях, постольку диффузионные перемещения в них близки между собой. Поэтому различие в расстояниях, пройденных изотопом Co^{60} в трубках *5* и *6* (обозначим Δl), представляет собой величину электролитического смещения катиона Co^{2+}. Зная время опыта τ, падение потенциала в электролите * V, расстояние между электродами L и величину Δl, можно рассчитать подвижность катиона U по уравнению:

$$U = \frac{\Delta l \cdot L}{\tau V}. \qquad (1)$$

Как следует из данных таблицы, подвижности ионов кобальта в силикатах, содержащих 55% CoO, при 1450—1460° составляют 0,00012—0,00016 *см*²/V *сек*. Первый результат получен при $I = 0{,}4$A; $V = 55V$; $L = 5{,}7$ *см*; $\tau_{эл} = 420$ сек., $\tau_{общ} = 900$ сек., $\Delta l = 0{,}5$*см*; второй — при $I = 0{,}2$A; $V = 34$V; $L = 5{,}6$ *см*; $\tau_{эл} = 600$ сек., $\tau_{общ} = 1200$ сек., $l\Delta = 0{,}6$ *см*. Измерение U в более широких пределах концентраций и температур

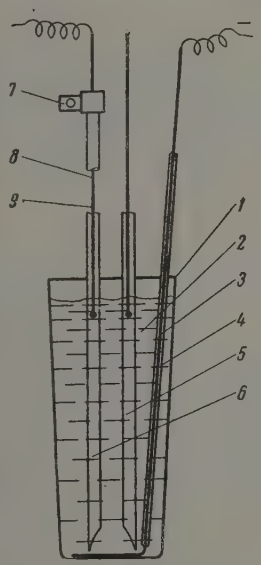


Рис. 1

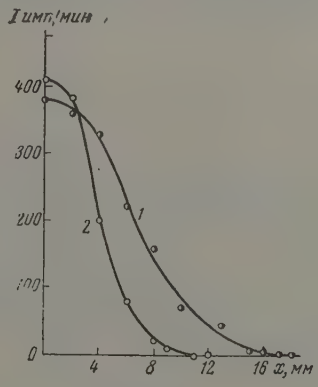


Рис. 2

Рис. 1. Схема устройства для одновременного определения подвижности, чисел переноса и массопередачи ионов в расплавах

Рис. 2. Кривые распределения интенсивности излучения по длине образца: *1* — при наличии электролиза; *2* — без электролиза

осуществить не удалось вследствие резкого увеличения агрессивности расплавов.

Полученные данные позволяют также оценить число переноса кобальта. Действительно, при прохождении через ячейку Q кулонов переносится $Q \cdot n/F$ *г-экв* Co^{2+}. С другой стороны, та же величина, найденная по сдвигу границы Δl, составляет

$$\frac{\pi d^2 \Delta l \rho N}{2M} \text{ г-экв.} \qquad (2)$$

где d — внутренний диаметр трубки, ρ — плотность электролита, N — концентрация CoO в долях единицы, M — его молекулярный вес.

* Оно было достаточно велико, чтобы можно было пренебречь разностью электродных потенциалов.

Отсюда число переноса катиона Co^{2+} равно

$$n = \frac{\pi d^2 \Delta l \rho NF}{2QM}, \qquad ($$

где F — константа Фарадея.

Для расчета чисел переноса использовались значения плотностей ра плавов, полученные ранее [5]. Вычисленные таким способом величин n близки к единице и к найденным нами другим методом [4].

Униполярный характер проводимости позволяет оценить по по вижности катионов кобальта величину удельной электропроводности

$$\varkappa = 96500 \cdot zcU, \qquad ($$

Здесь z — валентность, а c — концентрация в *моль/см*^{3}.

Рассчитанные значения $\varkappa$, равные соответственно $0{,}58\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$ $0{,}77\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$, близки к непосредственно измеренной величине, котора для расплавов $CoO \cdot SiO_2$ при 1450° составляет $0{,}94\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$ [5].

Наконец, используя соотношение, примененное в работе [6]:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4\tau \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)}, \qquad ($$

в котором c_1 и c_2 — концентрации изотопа на расстояниях x_1 и x_2 от по верхности расплава, а τ — время опыта, был подсчитан коэффициен массопередачи D. Уравнение (5) вполне применимо в данном случа так как при описанном оформлении эксперимента имеет место диффузи в одном направлении из плоского непостоянного источника. Так ка трубки имели малый диаметр (2—3 *мм*) и значительную длину (80—120 *мм* находились в изотермической зоне печи и были заполнены сравнительн вязким расплавом, то можно было предполагать, что конвективная со ставляющая мала.

Коэффициент массопередачи D для силикатов исследованного состав колеблется от 10^{-5} до $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ (см. таблицу), т. е. он несколько меньш чем значения, найденные другими авторами [7]. Повышение температур до 1500° влечет за собой резкое увеличение конвективной составляюще и D возрастает на порядок величины ($3 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}/*сек*).

Удовлетворительное совпадение расчетных и опытных значени позволяет считать величины U достаточно достоверными и воспользо ваться уравнением Нернста—Эйнштейна для вычисления коэффициент

Числа переноса, подвижность и коэффициенты массопередачи иона Co^{2+} в распл вах $CoO - SiO_2$

Состав, %			T опыта, °C	d трубки, см	D, см²/сек	U, см²/V сек	n
CoO	SiO_2	Al_2O_3					
55	42—43	3—2	1420	0,31	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—
55	42—43	3—2	1450	0,30	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	0,00012	1,03
55	42—43	3—2	1450	0,35	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	—	—
55	42—43	3—2	1460	0,24	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	—	—
55	42—43	3—2	1460	0,22	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	0,00016	0,94
55	40	5	1500	0,30	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	—
70	28—27	3—2	1420	0,20	10^{-5}	—	—

иффузии кобальта по его подвижности:

$$U = \frac{zeD}{300kT}. \qquad (6)$$

Здесь e — заряд электрона, T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана. Величины D, полученные таким путем, равны $9 \cdot 10^{-6}$ $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, т. е. меньше, чем вычисленные по уравнению (5). Следовательно, полное подавление конвекции не происходит даже при использовании трубок диаметром ~ 2 *мм*.

В заключение небезынтересно провести формальный подсчет концентрации проводящих ионов по формуле:

$$\varkappa n = UcFz, \qquad (7)$$

поскольку он привел Симнада, Янга и Дерги [2] к маловероятным результатам. Используя значения $\varkappa = 0{,}94\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$, $n = 1$, $U = 0{,}00016$ *см*²/V *сек*, $F = 96\,500$ кулон и $z = 2$, получаем $c = 0{,}03$ *моль/см*³, т. е. в пределах точности опытов и расчетов в шлаке, содержащем 5% CoO с плотностью 3,5 *г/см*³, в проводимости участвуют 100% Co.

Выводы

1. Описана методика, позволяющая одновременно определять в расплавленных средах подвижности ионов, их числа переноса и коэффициенты массопередачи.

2. Найдено, что в метасиликате кобальта при 1450—1460° С значение U_{Co} составляет $(1{,}2—1{,}6) \cdot 10^{-4} \frac{см^2}{в \cdot сек}$, n_{Co} близко к единице, а $D_{Co} = (1—3{,}7) \cdot 10^{-5} \frac{см^2}{сек}$.

3. Надежность применяемой методики подтверждена хорошим совпадением величин удельной электропроводности, рассчитанным по значениям U, n и D, с опытной величиной $\varkappa$.

Уральский филиал
Академии наук СССР
Институт металлургии

Поступила
16.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Малкин. Успехи химии, XXVII, 3, 306, 1958.
2. M. T. Simnad, Ling Yang a. G. Derge. Journ. of Metals, p. 690, 1956.
3. В. Д. Мишин и Л. М. Кабанова. Тр. Уральск. Политехн. ин-та, Сб. 58, 113, 1957.
4. О. А. Есин и Г. А. Тетерин. Ж. физ. химии, 33, 12, 748, 1959.
5. Г. А. Тетерин, О. А. Есин и Б. М. Лепинских. Труды УФАН СССР, 4, стр. 145, 1958.
6. О. А. Есин, Е. С. Воронцов и С. К. Чучмарев. Журн. физ. хим., 31, 10, 2322, 1957.
7. Л. Л. Чермак. Цветные металлы, 9, 36, 1957.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF DIFFUSION, TRANSFER NUMBERS AND ION MOBILITIES IN MOLTEN COBALT SILICATES

G. A. Teterin and *O. A. Esin* (*Sverdlovsk*)

Summary

In the paper a method for the simultaneous determination of absolute mobilities, transfer numbers and diffusion coefficients of ions has been described. In molten cobalt metasilicates $U_{Co} = (1.2—1.6) \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{v.\ sec}$, $n_{Co} = 1$, $D_{Co} = (1—3.7) \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{sec}$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОМЕТАНА

В. Б. Миллер, П. И. Левин, Г. П. Конарева, М. Б. Нейман и Н. С. Ениколопян

Как известно, окисление углеводородов значительно ускоряется под влиянием примесей окислов азота [1—2], алкилнитритов и алкилнитратов [3—4].

Недавно был подробно изучен процесс окисления метана в присутствии небольших количеств двуокиси азота [5]. При газофазном окислении метана в присутствии NO_2 скорость тепловыделения в начале реакции постепенно уменьшается, достигает минимального значения и далее возрастает до максимума [6]. Этот процесс был подробно исследован Ениколопяном и Конаревой [7], которые показали, что начальный разогрев связан с образованием при участии NO_2 каких-то активных продуктов, а вторичный разогрев объясняется автокаталитическим окислением метана. Упомянутые авторы предположили, что при взаимодействии окислов азота с метаном на первой стадии реакции образуется нитрометан, который и является гомогенным катализатором. Для проверки этой гипотезы они исследовали влияние примесей нитрометана на кинетику окисления метана [8].

Оказалось, что нитрометан быстро расходуется в начале реакции, причем образуются формальдегид и окислы углерода. Далее в течение 1—1,5 мин. концентрация нитрометана остается почти постоянной, как показано на рис. 1. В момент, когда разогрев достигает максимального значения, концентрация нитрометана резко падает. В случае замены метана азотом концентрация нитрометана падает плавно, как показано на рисунке пунктиром.

Относительное постоянство концентрации нитрометана от 0,5 до 1,75 мин. можно было трактовать двумя способами. Во-первых, можно было предположить, что на этом отрезке времени по каким-то причинам нитрометан выключался из реакции, причем расходование его прекращалось. Второе (более вероятное) предположение сводилось к тому, что в это время нитрометан расходовался и вновь образовывался с приблизительно одинаковыми скоростями. Решить этот вопрос можно однозначно, воспользовавшись для этой цели изотопным кинетическим методом [9—10].

Экспериментальная часть

Методика. Кинетические опыты проводили на установке, описанной ранее [7]. Применявшиеся в работе меченые метан и нитрометан готовили, как указано ниже. Полученный из $BaC^{14}O_3$ углекислый газ гидрировали на катализаторе под высоким давлением. Получившийся при этом $C^{14}H_4$ отмывали от примесей и очищали на хроматографической колонке. Нитрометан готовили из уксусной кислоты, меченой в метильной группе по схеме, описанной Левиным [11].

$$C^{14}H_3COOH \rightarrow ClC^{14}H_2COOH + NaNO_2 \rightarrow C^{14}H_3NO_2.$$

Анализ и разделение продуктов реакции осуществляли следующим образом. Нитрометан и формальдегид улавливали в охлаждённой воде. CO_2, содержащуюся в газе, поглощали баритовой водой, CO окисляли до CO_2 при помощи J_2O_5. Получающийся при этом CO_2 также улавливали баритовой водой. CO и CO_2 определяли в отдельных пробах волюмометрически, а нитрометан и формальдегид — полярографически. По активности образцов $BaC^{14}O_3$, измерявшихся на торцовом счетчике, вычисляли удельную активность CO и CO_2. Для определения удельной активности формальдегида и нитрометана последние необходимо было отделить друг от друга. Эту задачу удалось решить путем отгонки ~ 50% раствора указанных веществ.

Результат нескольких разгонок растворов формальдегида и нитрометана приведен в таблице.

Результаты опытов по разделению формальдегида и нитрометана

Взято		В отгоне		В остатке	
CH_2O	CH_3NO_2	CH_2O	CH_3NO_2	CH_2O	CH_3NO_2
450	275	0	238	424	29
75	230	0	232	76	6
100	300	0	289	91	20
300	700	0	672	282	19
200	340	0	338	199	0

Как видно из таблицы, весь формальдегид находится в остатке, а в отгоне содержится нитрометан, свободный от формальдегида.

Этот нитрометан сжигали на CuO и получившуюся CO_2 переводили в $BaCO_3$, который использовали для определения удельной активности. Содержавшийся в остатке формальдегид отделяли от примеси нитрометана путем осаждения с 2,4-динитрофенилгидразином. Полученный гидразон имел температуру плавления 166° и использовался для определения удельной активности формальдегида.

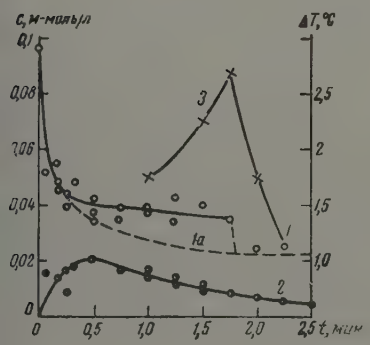


Рис. 1

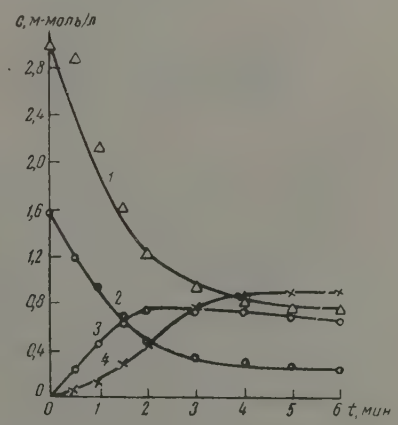


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентраций: *1* — нитрометана и *2* — формальдегида при окислении метана; *1a* — изменение концентрации нитрометана при замене метана азотом; *3* — разогрев при окислении метана

Рис. 2. Изменение концентрации: *1* — O_2; *2* — CH_4; *3* — CO и *4* — CO_2

Для определения удельной активности метана последний сжигали, после чего двуокись углерода переводили в $BaCO_3$, активность которого определяли при помощи торцового счетчика.

Для того, чтобы собрать необходимое для определения количество вещества, мы производили от 20 до 40 опытов по окислению метана в идентичных условиях, собирая жидкие и газообразные продукты реакции.

В настоящей работе мы провели три описанные ниже серии экспери ментов.

Окисление метана в присутствии $C^{14}H_3NO_2$. Эт опыты проводили со смесью 74,0 *мм* CH_4 + 146 *мм* O_2 + 4,7 *мм* $C^{14}H_3NO$ при 473°.

Результаты опытов по определению концентрации нитрометана и форм альдегида показаны на рис. 1. Изменения концентраций CH_4, O_2, C и CO_2 приведены на рис. 2.

Если бы во время наших опытов нитрометан только расходовался не образовывался вновь, то его удельная активность оставалась бы постоян

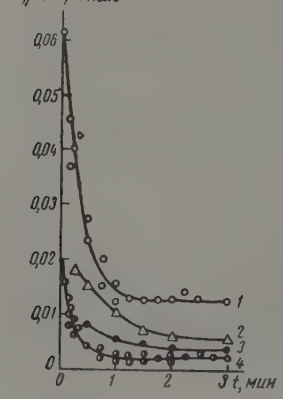


Рис. 3. Изменение удельной активности *1* — CH_3NO_2, *2* — CO_2; *3* — CO и *4* — CH_2O при окислении метана

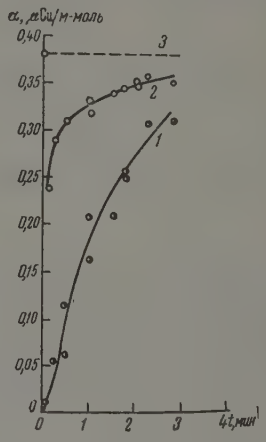


Рис. 4. Изменение удельной активности *1* — CH_3NO_2, *2* — CH_2O и *3* — CH_4 при окислении меченого метана

ной (если пренебречь изотопным кинетическим эффектом). В действитель ности удельная активность нитрометана быстро падает, как видно из кри вой *I* на рис. 3. Это позволяет с несомненностью установить факт обра зования нитрометана из неактивного метана во время реакции. Формаль дегид и окислы углерода, которые частично получаются из нитрометана также обладают заметной удельной активностью. По мере падения удель ной активности нитрометана удельные активности перечисленных про дуктов также уменьшаются, как видно из кривых 2, 3 и 4 на рис. 3.

Описанные опыты позволили сразу показать, что предположение выключении нитрометана из процесса на средней стадии реакции окис ления метана не отвечает действительности. Нитрометан с самого начал реакции расходуется со скоростью w_2 и образуется со скоростью w_1. В те чение 1—1,5 мин $w_1 \cong w_2$, в результате чего концентрация нитрометана оста ется почти постоянной.

Для того чтобы проверить это заключение, мы провели еще одну серию опытов с меченым метаном.

Окисление $C^{14}H_4$ в присутствии нитрометана Условия проведения опытов не отличались от условий предыдущей серии Как показали многочисленные контрольные анализы, изменения концен траций продуктов в пределах погрешности опытов передаются кривыми изображенными на рис. 1 и 2. Удельная активность нитрометана, равна нулю в момент времени $t = 0$, закономерно возрастала, как показывае кривая *1* рис. 4. Это в полном согласии с результатами предыдущей серии

опытов показывает, что нитрометан с самого начала реакции образуется из активного метана. Удельная активность формальдегида по ходу процесса также возрастает, как показывает кривая *2* рис. 4.

Следует отметить, что на всем протяжении реакции кривая *2* удельной активности формальдегида лежит выше кривой 1 удельной активности нитрометана и ниже прямой 3 удельной активности метана. Это значит, что формальдегид частично образуется непосредственно из нитрометана, а частично из метана.

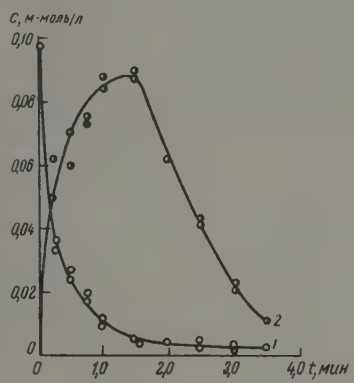


Рис. 5

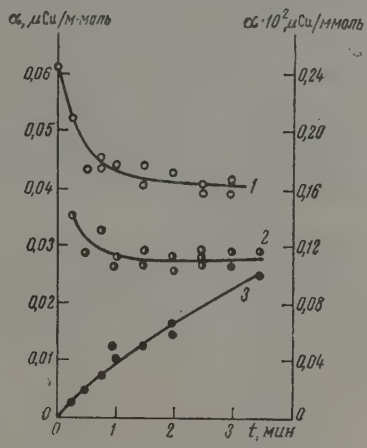


Рис. 6

Рис. 5. Изменение концентрации *1* — CH_3NO_2 и *2* — CH_2O при реакции метана с меченым нитрометаном

Рис. 6. Изменение удельных активностей: *1* — CH_3NO_2, *2* — CH_2O и *3* — метана (шкала справа) при реакции метана с меченым нитрометаном

Представляло интерес выяснить роль кислорода в реакции образования нитрометана из метана. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, была поставлена третья серия опытов.

Реакция метана с $C^{14}H_3NO_2$. Опыты этой серии проводились со смесью 220,3 *мм* CH_4 + 4,7 *мм* $C^{14}H_3NO_2$ при $T = 473°$.

При проведении реакции в отсутствие кислорода концентрация нитрометана резко падала, доходя до значений $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ *ммоль/л*, как показывает кривая *1* на рис. 5. Мы видели (рис. 1), что в опытах с кислородом концентрация нитрометана не падает ниже $2 \cdot 10^{-2}$ *ммоль/л*, т. е. превосходит концентрацию CH_3NO_2 в отсутствие кислорода примерно в 6 раз. Концентрация формальдегида в опытах без кислорода возрастает в начале реакции, достигает через 1,5 мин. максимального значения и быстро падает (кривая *2* рис. 5). В опытах в присутствии кислорода максимальная концентрация формальдегида была в четыре раза меньше и достигалась в три раза быстрее.

Удельная активность нитрометана в третьей серии опытов с течением времени уменьшалась, как показывает кривая *1* рис. 6. Из факта падения удельной активности нитрометана следует, что нитрометан все время образуется из неактивного метана. Часть нитрометана при этом распадается с образованием формальдегида. Поэтому формальдегид должен обладать активностью, что и наблюдается на опыте (см. кривую *2* рис. 6). Так как удельная активность формальдегида всегда меньше удельной активности нитрометана, то можно сделать заключение, что лишь часть формальдегида получается из нитрометана, а другая часть — непосредственно из метана в результате реакции последнего с окислами азота. Можно было

предположить, что в условиях наших опытов имеет место изотопный обмен, идущий по схеме:

$$C^{14}H_3NO_2 + CH_4 \rightleftarrows C^{14}H_4 + CH_3NO_2.$$

Если такой обмен происходит в действительности, то удельная активность метана, равная в начале процесса нулю, должна постепенно возрастать. Наши опыты показали, что удельная активность метана действительно медленно возрастает, как показывает кривая *3* рис. 6.

Таким образом, из наших опытов следует, что нитрометан может образовываться из метана как в отсутствие, так и в присутствии кислорода.

Обсуждение результатов

При помощи изотопного кинетического метода мы рассчитали скорости образования w_1 и расходования w_2 нитрометана в первой серии опытов.

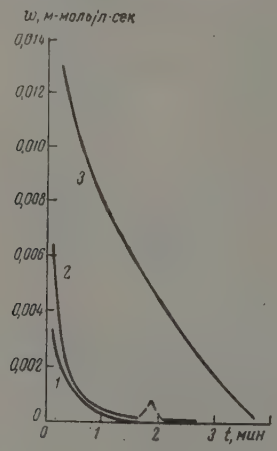


Рис. 7

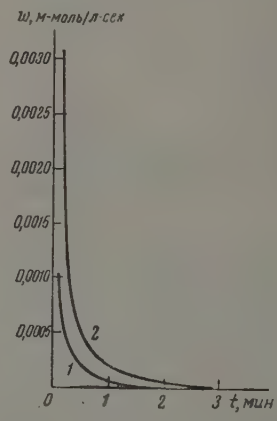


Рис. 8

Рис. 7. *1* — скорость образования нитрометана; *2* — скорость его расходования в реакции с метаном и кислородом; *3* — скорость расходования метана

Рис. 8. *1* — скорость образования нитрометана; *2* — скорость его расходования в реакции метана с меченым нитрометаном

Если обозначить удельную активность нитрометана α, то

$$w_1 = -[CH_3NO_2]\frac{d\ln\alpha}{dt}, \quad (1)$$

$$w_2 = -[CH_3NO_2]\frac{d\ln\alpha}{dt} - \frac{d[CH_3NO_2]}{dt}. \quad (2)$$

Результаты наших вычислений приведены на кривых *1* и *2* рис. 7. На кривой *3* этого же рисунка для сравнения приведена скорость расходования метана. Из сравнения кривых *1* и *2* видно, что в начале реакции $w_2 > w_1$, так что концентрация нитрометана падает. В интервале времени от 0,5 до 1,7 мин $w_1 \cong w_2$, в результате чего концентрация нитрометана меняется мало. Когда $t > 2$, $w_1 = w_2 = 0$, т. е. и образование и расходование нитрометана практически прекращаются.

Представляет интерес сравнить скорости расходования w_2 нитрометана и w_3 метана. Как видно из рис. 7, $w_3/w_2 \cong 2{,}5$. Таким образом, на каждую израсходованную молекулу нитрометана реагирует всего 2—3 молекулы метана. Так как цепи окисления CH_4 в условиях наших опытов сравнительно длинные, то полученный нами результат можно объяснить двумя способами: 1) CH_3NO_2 не является непосредственным инициатором окисления метана или 2) CH_3NO_2 является инициатором окисления, но лишь незначительная часть его распавшихся молекул образует активные радикалы, или часть радикалов рекомбинирует, не инициируя окисления.

Из опытов третьей серии при помощи формул (1) и (2) мы также вычисляли скорости образования w_1 и расходования w_2 нитрометана. Результаты наших расчетов приведены на рис. 8. Как и в первой серии опытов, здесь также $w_2 > w_1$. Интересно сравнить скорости образования нитрометана в отсутствие и присутствии кислорода. Сравнения кривых на рис. 7 и 8 показывает, что в присутствии кислорода нитрометан образуется в 2—3 раза быстрее. Можно думать, что в присутствии кислорода ~30% нитрометана образуется путем изотопного обмена и ~70% в результате радикальных реакций.

Представляет интерес сравнение удельных активностей продуктов реакции первой серии опытов, изображенных на рис. 3. Ясно, что удельная активность β любого продукта должна возрасти при увеличении отношения скоростей его образования из нитрометана и из метана. Это значит, что β для различных продуктов изменяется симбатно с величиной w^*/w. Так как наши опыты показали, что $\beta_{CO_2} > \beta_{CO} > \beta_{CH_2O}$, то должна существовать зависимость

$$\left(\frac{w^*}{w}\right)_{CO_2} > \left(\frac{w^*}{w}\right)_{CO} > \left(\frac{w^*}{w}\right)_{CH_2O}.$$

Таким образом, относительная скорость образования нитрометана в условиях наших опытов имеет наибольшее значение для двуокиси углерода и наименьшее — для формальдегида.

Выводы

1. Изотопным кинетическим методом показано, что нитрометан, катализирующий окисление метана, во время реакции не только расходуется, но и образуется.
2. Определены скорости образования и расходования нитрометана в присутствии и отсутствие кислорода.
3. Показано, что на каждую израсходованную молекулу нитрометана окисляется 2—3 молекулы метана.
4. Показано, что между $C^{14}H_3NO_2$ и CH_4 при $T = 473°$ происходит реакция изотопного обмена.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
18.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bibb, H. L. Lucas, Ind. Engng Chem., 21, 633, 1929.
2. А. П. Сербинов, М. Б. Нейман, Докл. АН СССР, 2, 297, 1934.
3. Г. А. Гиммельман, М. Б. Нейман и П. В. Соков, Ж. физ. химии, 8, 458, 1936.
4. Г. А. Гиммельман, М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 9, 716, 1937.
5. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 30, 788, 1956.
6. В. И. Уризко, М. В. Поляков, Докл. АН СССР, 6, 397, 1953.
7. Н. С. Ениколопян, Г. П. Конарева, Отд. хим. н., 419, 1960.
8. Г. Е. Ениколопян, Г. П. Конарева, Отд. хим. н., 1100, 1959.
9. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
10. М. Б. Нейман, Intern. J. of Appl. Rad. and Isotopes, 3, 20, 1957.
11. П. И. Левин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1388, 1958.

APPLICATION OF THE KINETIC TRACER METHOD FOR STUDYING THE OXIDATION OF METHANE IN THE PRESENCE OF NITROMETHANE

V. B. Miller, P. I. Levin, G. P. Konareva, M. B. Neiman and *N. S. Enikolopyan* (*Moscow*)

Summary

It was shown by means of the kinetic tracer method that in the reaction of methane axidation catalyzed by the addition of nitromethane the latter is not only decomposed, but also regenerated as a result of interaction of methane with nitrogen oxides. The formation and consumption rates of nitromethane have been computed.

Nitromethane was shown to exchange methyl groups with a methane molecule.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 9

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

I. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

И. Д. Соколова и В. А. Соколов

Настоящая работа, предпринятая по предложению Н. К. Воскресен-ой, является началом исследования поверхностного натяжения расплав-нных солевых систем при высоких температурах и в широком диапа-не концентраций. В связи с трудностями, встречающимися при изме-нии поверхностного натяжения расплавленных солей (высокие темпе-туры, коррозия аппаратуры и т. д.), опубликовано незначительное сло работ, содержащих достаточно полные данные по поверхностному тяжению расплавленных солевых систем для всего интервала концентра-ii. Среди прочих работ следует отметить исследования В. К. Семенченко А. П. Шихобаловой [1] и Бордмена с сотрудниками [2].

Наиболее надежным и удобным методом определения поверхностного натяжения плавов следует считать метод максимального давления газовых пузырьков, теория орого дана Кантором и Шредингером, а методика впервые тщательно разработана ром [3] и в дальнейшем многими усовершенствовалась [1, 4, 5]. Аппаратура, необ-имая для измерений по этому методу, проста и может быть выполнена из мало корро-ующих или некорродирующих материалов; величина поверхности, соприкасаю-ся с расплавом, невелика; объем, в котором образуется пузырек, мал и температур-i градиент в нем незначителен; измеряемая величина не зависит от краевого угла, условии, что он $<90°$. Эти соображения побудили нас избрать метод максимального ления газовых пузырьков.

Описание установки (рис. 1). Исследуемая соль (или смесь солей) ещается в платиновую пробирку *1* длиной 160 *мм* и диаметром 28 *мм*. Пробирка рас-ожена в печи ТГ-1 (*2*), стоящей на железной площадке *3*, которая при помощи та *4* и муфт *5* может перемещаться вертикально по направляющим *6*. В верхней ти направляющих имеются жестко закрепленные муфты *7*, снабженные установоч-ii винтами, на которых помещена железная доска *8*. На доске укреплен микрометри-кий винт *9*, посредством которого с точностью 0,01 *мм* фиксируется положение ца трубки *10* относительно поверхности расплава. Подвижность медных труб, слу-щих для подвода газа в расплав, обеспечивается двумя латунными сильфонами *11*. оподводящие трубы впаяны в железную трубу *12*, жестко связанную с микрометри-ким винтом и оканчивающуюся фланцем с ножом, который вместе с нижним флан-*13* служит для герметичного прикрепления платиновой трубки с капилляром 10 азовым коммуникациям. На нижний фланец напаян холодильник, препятствующий реванию микрометрического винта. В нижний конец платиновой трубки *10* диамет-~3 *мм* впаян золото-палладиевым припоем платино-родиевый капилляр диаметром -0,8 *мм*, погружаемый во время опыта в расплав. На платиновую трубку надета амиковая труба, на которую навита платиновая лента *14* (сопротивление 3 Ω 20°), служащая нагревателем для продуваемого через расплав газа. Питание ревателя осуществляется переменным током напряжения 20 V через ЛАТР. Изме-ie температуры осуществляется двумя платино-платинородиевыми термопарами калиброванными по температурам плавления Sn, Pb, Sb, NaCl, K_2SO_4 и компариро-ными друг с другом. Одна из термопар служит для измерения температуры посту-щего в расплав газа; ее спай укреплен вблизи верхнего конца платинородиевого пилляра на его внешней стенке; спай другой термопары в течение опыта находится расплаве.

Побочные спаи термопар погружены в тающий лед в сосуде Дьюара, э. д. с. тер-ар через переключатель передается для компенсации на потенциометр Диссельгор-. Температура расплава и поступающего в него газа измеряется с точностью $\pm 0{,}5°$ 1000—1100°. Печь термостатируется при помощи платинового термометра сопро-ления ($R = 55\ \Omega$ при 0°), помещенного на кварцевом каркасе вокруг шахтного про-ства печи *16*. Термометр включен как плечо переменного сопротивления в мост стона, к которому через переключатель присоединяется стрелочный нуль-прибор зеркальный гальванометр. Осветитель связывает гальванометр с фотоэлементом

лампового реле; в анодную цепь последнего включено электромагнитное реле, замыка
щее накоротко сопротивление порядка 3 Ω, последовательно соединенное с обмотк
печи. Такая схема обеспечивает термостатирование печи с точностью ± 1° при 1000
1100°. Температурный градиент по пробирке с веществом, в том месте, где находит
соль, на расстоянии 2,5—3 *см* несколько меньше 0,5 *град/см*. Подача газа в распл
осуществляется следующим образом. Аргон из баллона *17* очищается от кислорода
влаги раствором пирогалла, концентрированной серной кислотой *18* и, далее, пр
ходя через трубки *19*, наполненные смесью фосфорного ангидрида со стеклянной в
той, и четырехходовой кран *20*, собирается в состоящем из двух бутылей газометре *2*
Рабочей жидкостью в газометре служит трансформаторное масло; воду применять
следует, так как пары ее, попадая в расплавы солей, вызывают их гидролиз. Из газ
метра газ при соответствующем положении крана *20* поступает в реометр *22*; диамет

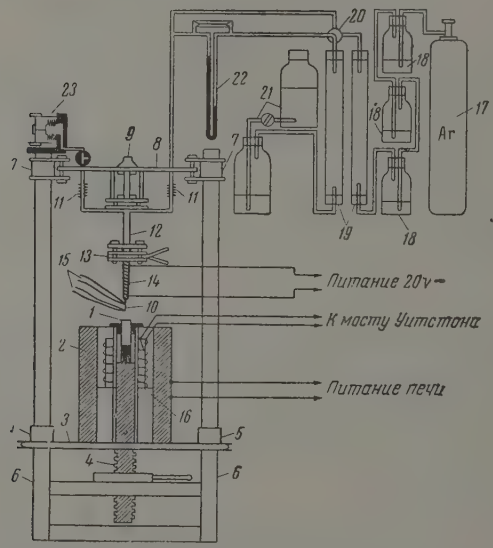


Рис. 1. Схема основных узлов установки для измерения поверхностного натяжения расплавленных солей

капилляра реометра равен 0,05 *мм*. Предварительными испытаниями было определе
показание реометра, при котором подача газа в расплав осуществляется со скорост
одного пузырька в минуту. Газ после реометра поступает в расплав по коммуникаци
11, *12* и через платиновую трубку *10*. Давление в системе измеряется сильфонным м
нометром *23*.

Конструкция сильфонного манометра. Предварительные и
следования изготовленной нами первой модели сильфонного манометра показали, ч
такой прибор, соответствующим образом изготовленный, пригоден для измерения ра
ности давлений порядка 3—6 *мм* рт. ст. с точностью 0,01 *мм*. Конструкция втор
модели прибора, использованной при измерениях, представлена на рис. 2.

Латунный сильфон *1* впаян в железную стойку *2*, соединенную на резиновы
уплотнениях с массивным диском *3*. В стойке и диске просверлены каналы *4*, соединя
щие сильфон с установкой. Кварцевая нить *5* диаметром порядка 50 μ приклее
шеллаком к центру сильфона; другой ее конец несколько нецентрально приклее
к рамке *6* из латунной фольги (на рис. 2 рамка изображена повернутой к зрителю
90°). Рамка поддерживается в вертикальном положении бронзовой нитью *7*, растянут
на плоских латунных пружинах *8*. Концы рамки опущены в чашечку *9* с трансформ
торным маслом, демпфирующим колебания рамки. Железная крышка служит для з
щиты манометра от внешних воздействий, и, в случае необходимости, позволяет герм
тизировать его при помощи резиновой прокладки и винтов *11*. На рамке укрепле
плоское зеркальце *12*, наблюдение за углом его поворота, осуществляется через проре
закрытую плоскопараллельным стеклом *13*. Установочные винты и шарик *14* да
возможность менять угол наклона прибора относительно диска *15*, жестко укрепле

ого на установке. Угол поворота зеркальца регистрируется при помощи шкалы длиой 100 *см* и зрительной трубы.

При помощи катетометра прибор калибруется по керосиновому манометру; калиовочные кривые, полученные при 20 и 30°, практически совпадают, т. е. прибор не уждается в термостатировании. Однажы откалиброванный прибор позволяет ходиться без катетометра; 1 *мм* шкаы соответствует давлению 0,01 *мм* рт. . при расстоянии шкалы от зеркальца 5—3 *м*; шкала нелинейна. Запаздываие при отсчетах заметно меньше, чем керосинового манометра.

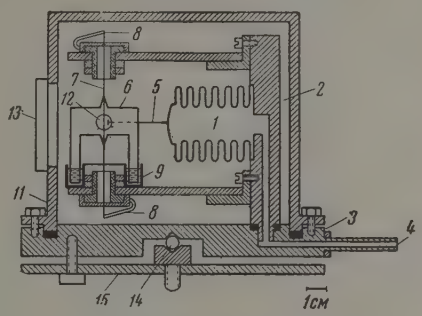


Рис. 2. Конструкция сильфонного манометра

Проведение опыта. еред началом опыта стенки кона платинородиевого капилляра ошлифовываются до толщины 01—0,01 *мм*, 5 и диаметр капилра измеряется (с точностью -0,3% при диаметре порядка 7 *мм*) в 25 — 30 направлениях; и измерения производятся при омощи измерительного микроскоа МИР-12 с изготовленным нами ращающимся столиком. Затем капилляр промывается горячей солянойислотой, водой, спиртом и прокаливается. Платиновая трубка с капилром *10* (рис. 1) присоединяется на фланце *13* к системе, на трубку надеется нагреватель. В таком виде установка проверяется измерением поерхностного натяжения воды и сравнением полученной величины с литетурными данными [6, 7]. Исследуемое вещество помещается в пробирку, аходящуюся в печи; из баллона подается аргон для вытеснения воздуха установки; печь нагревается до нужной температуры. Далее, при помоии винта *4* платформа с печью поднимается в нагреватель *14*, включается к, и в таком состоянии печь термостатируется в течение полутора асов. При постоянстве и равенстве температур капилляра и расплава, онтролируемых термопарами, капилляр при помощи микровинта *2* остожно опускается до соприкосновения с поверхностью расплава, что тмечается (см., например, [1]) по появлению тока в цепи капилляр — расав—пробирка—сопротивление $\sim 5\cdot 10^3\,\Omega$—миллиамперметр; цепь питаетпеременным током $\sim 1\cdot 10^{-3}$А. Затем капилляр погружается в расплав на убину 0,2—0,3 *мм*, и из газометра *21* через четырехходовой кран и реотр пропускается аргон с постоянной скоростью — один пузырек в миуту. Максимальное давление в системе при проскакивании пузырьков рез расплав отмечается сильфонным манометром.

Расчет поверхностного натяжения производится по уравнению Канра—Шредингера:

$$\sigma = \frac{r_t\,p}{2} - \frac{dr^2}{3} - \frac{d^2r^3}{12\,p},$$

де r_t — радиус конца капилляра; d — плотность жидкости; p — максиальное давление в пузырьке. Два последних члена уравнения при раетах не учитываются, так как вводимая ими поправка много меньше огрешностей в измерениях радиуса капилляра r_0 и давления. Из отсчитыемого по манометру давления вычитается поправка на глубину огружения капилляра в расплав:

$$p' = hdg,$$

де h — глубина погружения; d — плотность (литературные данные); — ускорение силы тяжести.

При расчетах учитывается температурное расширение конца капилра $r_t = r_0\,(1 + \alpha t)$, где $\alpha = 8{,}7\cdot 10^{-6}$ [8]; пренебрежение расширеем капилляра вводит систематическую ошибку порядка 1% при 1000°.

Описанная установка позволяет определять абсолютные величины поверх ностного натяжения с точностью ± 0,5% при температурах порядк 1000°, при значениях поверхностног натяжения до 300 *дин/см*.

Поверхностное натяжение хлористого натрия

t °C	σ, *дин/см*	t °C	σ, *дин/см*
806	113,6	882	108,4
816	112,8	895	107,0
823	112,2	910	106,2
834	111,9	942	103,5
840	111,3	945	103,6
856	109,8	949	103,6
867	109,1	966	102,1

Для проверки работы установки пр высоких температурах было измерен поверхностное натяжение хлористог натрия от температуры плавлени (802°) до 1000°. Применялась соль мар ки «х.ч.», дважды перекристаллизован ная, высушенная при 250°, сохраняема в эксикаторе над серной кислотой В расчетах использовались удельны веса расплавов NaCl по данным В. П Машовца и З. Ф. Лундиной [9]. Полу ченные величины поверхностного натя жения NaCl в зависимости от темпера туры представлены в табл. 1; данные хорошо согласуются с наиболе достоверными из имеющихся в литературе [3, 4].

Считаем своим долгом выразить благодарность кандидату хим. нау Е. И. Банашек за помощь при разработке установки и при изготовлени и исследовании первой модели сильфонного манометра.

Выводы

Описана установка для определения поверхностного натяжения ра плавленных солей до температур порядка 1200° по методу максимальнон давления газовых пузырьков. Для измерения давлений в интервале 3-5 мм рт. ст. использован сконструированный авторами сильфонный ман метр. Полученные величины поверхностного натяжения расплавленнон хлористого натрия хорошо согласуются с наиболее надежными из имек щихся в литературе.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
18.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, А. П. Шихобалова, Ж. физ. химии, 21, 61 707, 1387, 1947.
2. N. Boardman, A. K. Palmer, E. Heymann, Trans. Faraday Soc., 5 277, 1955.
3. F. M. Jaeger, Z. anorg. Chem., 101, 1, 1917; The George Fischer Baker no resident lectureship in chemistry at Cornell University, 7, 252, New Jork, 1930.
4. В. Г. Живов, Тр. ВАМИ, 11—12, 152, 1935.
5. J. Peake, M. Bothwell, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2626, 1954.
6. S. Sugden. J. Chem. Soc., 121, 858, 1922.
7. H. Moser. Ann. d. Phys., [4], (4), 82, 963, 1927.
8. Д. Кэй, Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, М.—Л., 1944.
9. В. П. Машовец, З. Ф. Лундина, Тр. НИИС алюминия, 10, 5, 1935.

SURFACE TENSION OF MOLTEN SALTS

I. TECHNIQUE OF MEASUREMENT

I. D. Sokolova and *V. A. Sokolov (Moscow)*

Summary

An arrangement has been described for determining the surface tension of molt salts up to temperatures of the order of 1200° based on the maximum bubble pressu method. For measuring pressures in the range 3—5 mm Hg a sylphon gauge devised by t authors especially for this purpose was employed. The values for the surface tension of mo ten sodium chloride are in good agreement with the most reliable of those reported in t literature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 9

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ ЛИНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В. Н. Вигдорович и *А. Н. Крестовников*

В специальной литературе по физико-химическому анализу известно авило, согласно которому продолжения равновесных линий диаграмм стояния не могут лежать в однофазных областях и всегда должны продить в двухфазных областях [1—4]. Имеется также указание [1, 2], в справочнике [5] приводится около десятка экспериментально изуных диаграмм состояния, которые не подчиняются этому правилу. и этом обнаруживаемое противоречие относится за счет ошибочности ытных данных.

Указанное правило в свое время было принято без дискуссионных суждений и, по-видимому, широко использовалось исследователями качестве критерия правильности данных, полученных опытным путем. пример, эти закономерности были использованы при обсуждении экспеентальных данных, полученных при исследовании природы карбидй фазы белого чугуна [6]. Обе дискутирующие стороны [6, 7] считают ванное правило справедливым и используют его в качестве критерия тоятельности или несостоятельности различных вариантов диаграмм тояния в термодинамическом отношении.

Между тем используемое в работах [1—4, 6, 7] правило термодинамики достаточно строго не обосновано. В связи с этим возникает необимость привести имеющиеся подтверждения такой точки зрения и азать некоторые особые случаи применения этого правила.

Прежде всего обратим внимание на то, каким логическим приемом выится обсуждаемая закономерность в монографии [3]. Отправным полонием авторов при этом служило сравнение упругостей паров стабильк и метастабильных фаз, из которого в качестве непосредственного следия вытекало достаточно строго доказанное в последующем тексте моноафии [3] правило относительно большей растворимости метастабиль фазы в данной фазе, по сравнению с растворимостью в этой фазе тветствующей стабильной фазы. Далее в качестве примера сравнится относительная растворимость графита и цементита Fe_3C, газообразо азота и нитрида Fe_4N в α- и γ-железе. Вслед за доказанным положеим обсуждается невозможность меньшей растворимости в фазе, нахоейся в метастабильном состоянии, по сравнению с растворимостью й же фазе в стабильном состоянии. Легко видеть, как нарушается стройть в такой цепи логического рассуждения: вместо доказанных закоерностей для растворимости стабильных и метастабильных фаз оконельным является заключение о растворимости в стабильных и метабильных фазах.

В подтверждение того же правила К. П. Бунин [6], Ф. К. Ткаченко Ф. Зубарев [7] приводят невозможность достижения насыщения метабильной фазы прежде, чем будет достигнуто насыщение стабильной ы, поскольку при таком соотношении растворимостей будет происить переход фазы из стабильного в метастабильное состояние. В данслучае стабильность и метастабильность состояния фазы оценива-

ются с точки зрения соотношения в ней компонентов, а направленнос самопроизвольных процессов всякий раз указывается в соответствии необходимостью уменьшения содержания добавляемого компонента увеличения содержания основного компонента твердого раствора. Одна хорошо известно, что эти вопросы следует решать с привлечением предста лений о термодинамических характеристических функциях, исходя необходимого их уменьшения при самопроизвольных процессах.

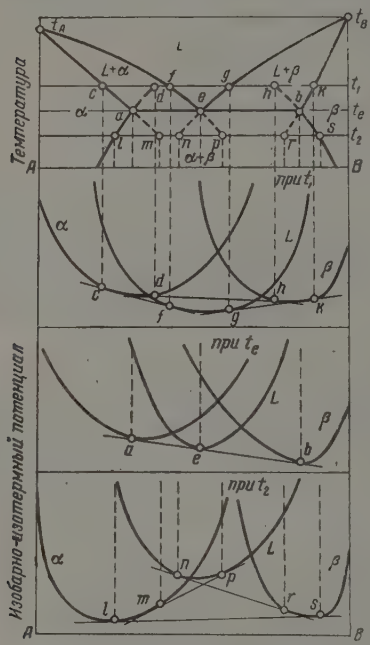


Рис. 1. Применение метода геометрической термодинамики к анализу относительного расположения кривых фазового равновесия на диаграмме состояния эвтектического типа

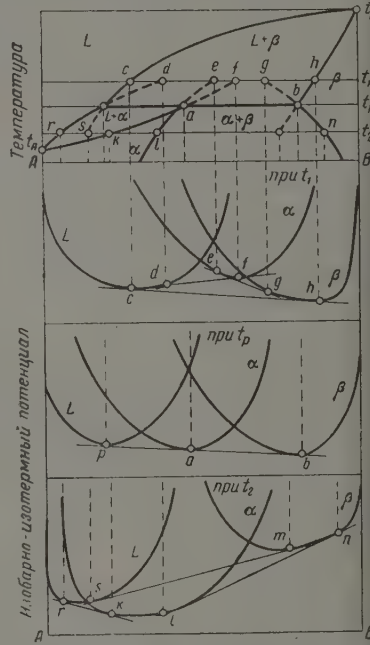


Рис. 2. Применение метода геомет рической термодинамики к анализу относительного расположения кри вых фазового равновесия на диаграм ме состояния перитектического типа

Для строгого объективного доказательства правила об относительн расположении линий фазового равновесия на диаграммах состоян достаточно воспользоваться методом геометрической термодинами использующим геометрические построения и представление об изоб но-изотермном потенциале [8].

На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены два типа двухком нентных диаграмм состояния с ограниченной растворимостью компон тов в твердом состоянии и наличием нонвариантного превращения: тектического и перитектического. Там же изображено относительное р положение линий изобарно-изотермного потенциала для равновесных при температуре нонвариантного превращения (t_e и t_p) при температу более высокой (t_1) и более низкой (t_2).

При температуре нонвариантного превращения в равновесии на дятся три фазы: расплав (L), твердый раствор В в А (α) и твердый раст А в В (β). Такое равновесие характеризуется общей касательной ко в трем кривым изобарно-изотермного потенциала (L, α и β). Таковыми яв ются прямые *aeb* (рис. 1) и *pab* (рис. 2).

При некотором перегреве (до t_1) или при переохлаждении (до t_2) наряду стабильными фазовыми равновесиями вследствие задержки нонвариантных превращений становятся возможными метастабильные фазовые равновесия. И стабильные, и метастабильные равновесия характеризуются щими касательными к кривым изобарно-изотермного потенциала. меющие при этом место равновесия представлены в таблице, в корой приведены равновесные фа-, а в скобках указываются ли-ра точки, символизирующей со-ав данной фазы.

Продолжения линий фазового вновесия в область их метаста-льности, на представленных на с. 1 и 2 диаграммах состояния, оходят в двухфазных областях. ращаясь к диаграммам кривых обарно-изотермного потенциала, дим, что это положение находит бе отражение в таком относи-льном расположении общих ка-тельных, характеризующих фа-вые равновесия, при котором сательные для стабильных рав-весий располагаются ниже каса-льных для метастабильных рав-весий.

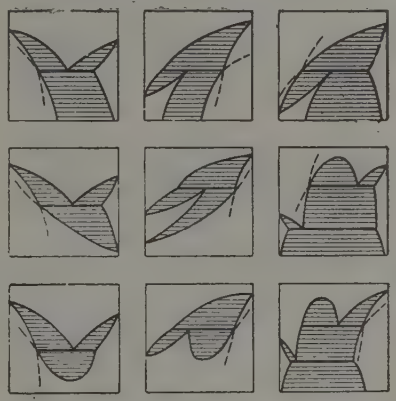


Рис. 3. Термодинамически невозможные варианты относительного расположения кривых фазового равновесия на некоторых основных типах диаграмм состояния

Если представить себе такое от-сительное расположение линий зовых равновесий на диаграмме состояния, когда продолжения этих линий область их метастабильности лежат в однофазных областях (рис. 3), в этом случае в результате выполнения геометрических построений об-е касательные для метастабильных равновесий расположатся ниже, м общие касательные для стабильных равновесий. Поскольку такое

Диаграмма состояния эвтектического типа (рис. 1)			Диаграмма состояния перитектического типа (рис. 2)		
мпера-тура	Фазовые равновесия		Темпера-тура	Фазовые равновесия	
	стабильные	метастабильные		стабильные	метастабильные
$> t_e$	$L(f) + \alpha(c)$ $L(g) + \beta(k)$	$\alpha(d) + \beta(h)$	$t_1 > t_p$	$L(c) + \beta(h)$	$L(d) + \alpha(f)$ $\alpha(e) + \beta(g)$
$< t_e$	$\alpha(l) + \beta(s)$	$L(p) + \alpha(m)$ $L(n) + \beta(r)$	$t_2 < t_p$	$L(r) + \alpha(k)$ $\alpha(l) + \beta(n)$	$L(s) + \beta(m)$

расположение противоречит общепринятому представлению о вели-не изобарно-изотермного потенциала в стабильном и метастабильном стоянии, то, следовательно, исходное положение, приведшее к такому рианту, невозможно.

Аналогичные рассуждения применительно к другим типам диаграмм стояния также подтверждают правило о невозможности расположения тастабильных кривых фазового равновесия в однофазных областях. рис. 3 приводятся некоторые из невозможных вариантов относитель-го расположения линий фазового равновесия на диаграммах состояния.

В ряде случаев, однако, экстраполяция кривых в область однофазного вновесия не является опровержением термодинамической возможности кого варианта их относительного расположения. Такие случаи имеют сто при продолжении кривых фазового равновесия не в области мета-

стабильных состояний, а за пределы границ, в которых кривые обладал определенным физическим смыслом. Это относится к мнимым участка кривых фазового равновесия после их пересечения в различных экстр мальных точках диаграмм состояния (рис. 4).

Особого внимания заслуживают отдельные случаи, когда относительн расположение линий фазового равновесия таково, что в двухфазной о

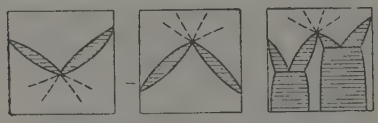


Рис. 4. Некоторые примеры возможных случаев продолжения линий фазового равновесия в однофазные области диаграмм состояния

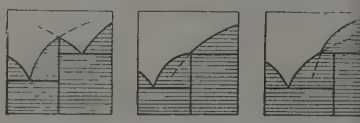


Рис. 5. Относительное расположен ветвей линий ликвидуса на диаграмм состояния с химическим соединени

ласти допускается экстраполяция лишь одной линии фазового равновеси в то время как другая линия при экстраполяции совпадает с горизонтал нонвариантного превращения (горизонталь является касательной к ра сматриваемой кривой в точке их пересечения). Таково расположение л

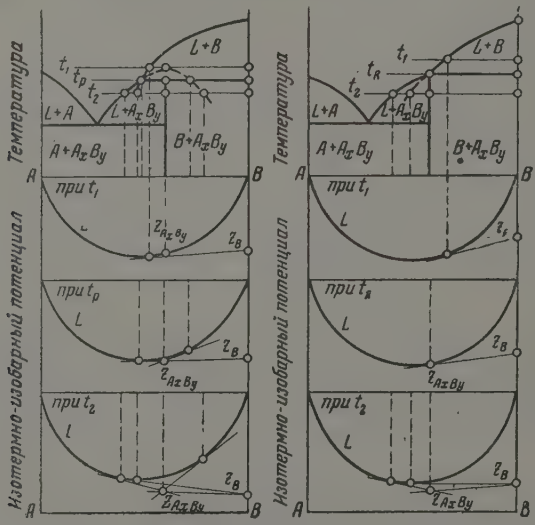


Рис. 6. Горизонталь перитектического превращения на диаграмме состояния с химическим соединением, плавящимся в промежуточной точке, является касательной к одной из ветвей линии ликвидуса в точке их встречи. Доказательство методом геометрической термодинамики

ний на диаграмме состояния с так называемой промежуточной точко возможность которых была доказана в работе [9], промежуточно между дистектической и перитектической точками диаграмм состоян с химическим соединением (рис. 5). Соответствующее доказательство это положения методом геометрической термодинамики приводится на рис.

Таким образом рассмотренное правило об относительном располож нии кривых фазового равновесия, сформулированное в работах [1—4, 6, 7 имеет некоторые особые случаи применения. Поэтому имеет смысл форм

ировать прежде всего закономерности, касающиеся относительной взаим-
ой растворимости стабильных и метастабильных фаз, поскольку уже след-
твием этих закономерностей является относительное расплоение кривых
астворимости и других, связанных с ними кривых диаграмм состояния.
кроме того, в случае необходимости можно рекомендовать в каждом
тдельном случае анализировать термодинамическую возможность имею-
дегося относительного расположения кривых фазового равновесия,
спользуя объективный и наглядный метод геометрической термодинамики
избегая бессознательного применения правила о невозможности их
родолжения в однофазных областях диаграмм состояния.

Выводы

1. Показано, что используемое правило о невозможности относитель-
ого расположения кривых фазового равновесия, при котором их продол-
кения лежат в однофазных областях диаграмм состояния, имеет ряд осо-
ых случаев применения, вследствие чего оно не является общим.

2. Оценку термодинамической возможности относительного располо-
кения кривых фазового равновесия в каждом отдельном случае рекомен-
уется производить с привлечением метода геометрической термодина-
ики.

3. С привлечением метода геометрической термодинамики доказано,
то растворимость в метастабильном состоянии всегда превышает раствори-
ость в стабильном состоянии. Это правило иллюстрировано различными
ипами двухкомпонентных диаграмм состояния.

Институт цветных
металлов им. М. И. Калинина

Поступила
20.XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

H. Lipson, J. C. Wilson, J. Iron and Steel Inst., 142, 107, 1940.
J. C. Wilson, J. Inst. Metals, 70, 543, 1944.
L. S. Darken, R. W. Carry, Physical Chemistry of Metals, 1953.
F. N. Rhines, Phase Diagrams in Metallurgy, London, 1956.
М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941. M. Hansen, K. Anderko, The constitutional of binary alloys, McGraw-Hill Published Company, N. Y.—Toronto—London, 1958.
К. П. Бунин, Литейное производство, № 3, 27, 1958.
Ф. К. Ткаченко, В. Ф. Зубарев, Литейное производство, № 11, 20, 1957; № 3, 28, 1958.
В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
И. И. Новиков, Докл. АН СССР, 100, 1119, 1955.

RELATIVE POSITION OF PHASE EQUILIBRIUM LINES ON THE DIAGRAMS OF STATE OF TWO-COMPONENT SYSTEMS

V. N. Vigdorovich and *A. N. Krestovnikov (Moscow)*

Summary

It has been shown that the rule of impossibility of a relative positioning of phase
quilibrium lines so that their extension would lie in the one-phase region of the diag-
ams of state is applicable only in particular cases and hence is not general. Employing
eometric thermodynamics it has been shown that the solubility in the metastable state
lways exceeds that in the stable one.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ПОНЯТИЕ «КВАЗИИЗОЛИРОВАННОЙ» ПОВЕРХНОСТИ В ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ

Ф. Ф. Волькенштейн и *Ш. М. Коган*

В настоящей работе рассматривается случай полупроводника, обладак щего большой плотностью поверхностных состояний. Этот случай зав домо осуществляется, когда полупроводник ограничен не идеализирова ной, а реальной поверхностью. При этом концентрация электронов и ко центрация дырок, локализованных на поверхности, могут быть знач тельными. Если при этом разность этих двух концентраций достаточн мала (по абсолютной величине) по сравнению с их суммой, то в этом слу чае поверхность полупроводника обладает рядом специфических свойст

В работе показывается, что в этом случае положение уровня Ферм (отсчитываемое, например, от потолка валентной зоны) на поверхност кристалла F_S оказывается независящим от его положения внутри кристал ла F_V. Это значит, что хемосорбционные и каталитические свойства по верхности полупроводника оказываются независящими от его объемны электронных свойств. Это — случай, когда исчезает влияние объема н поверхность, характерное для всякого полупроводника, обладающег недостаточной плотностью поверхностных состояний.

Понятие «квазиизолированной» поверхности В ряде предыдущих работ по электронной теории хемосорбции [1—4] был показано, что все основные хемосорбционные и каталитические характе ристики поверхности определяются положением уровня Ферми на поверх ности, которое мы обозначим через F_S. От положения уровня Ферми F зависят:

1) хемосорбционная способность поверхности, т. е. общее числ хемосорбированных частиц, удерживаемых на поверхности в условия равновесия с газовой фазой при заданных давлении и температуре [2

2) величина и знак заряда поверхности при заданном ее заполнени хемосорбированными частицами [3];

3) относительное содержание на поверхности различных форм хемо сорбции, отличающихся характером связи хемосорбированной частиц с поверхностью [3, 4];

4) реакционная способность хемосорбированной частицы, т. е. вероят ность пребывания ее в радикальном или валентно-насыщенном состоя нии [1];

5) каталитическая активность поверхности по отношению к данной реак ции [1].

Уровень Ферми выступает, таким образом, как регулятор хемосорб ционных и каталитических свойств поверхности. Он представляет собо ключ к управлению активностью катализатора.

В том случае, когда между объемом полупроводника и его поверхностью установилось электронное равновесие, объем и поверхность имеют общи уровень Ферми (т. е. одинаковый электрохимический потенциал). Однак положение уровня Ферми в энергетическом спектре кристалла (его поло жение относительно энергетических зон) вследствие искривления зон (имеющего место вблизи поверхности) внутри кристалла, при различ ной степени удаления от поверхности, будет, вообще говоря, различным

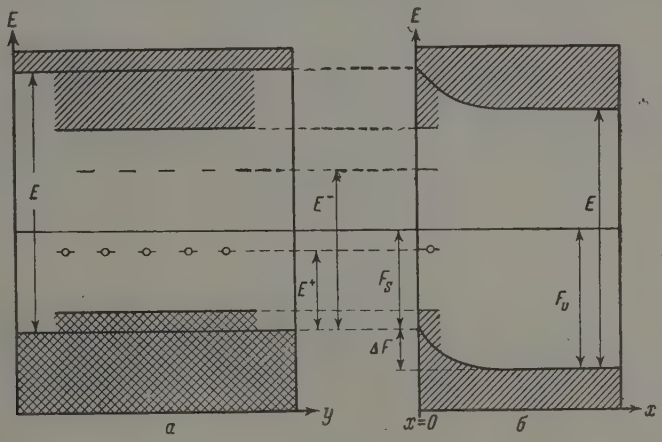
Положение уровня Ферми будем характеризовать его расстоянием потолка валентной зоны, которое обозначим через F. Очевидно, $= F(x)$, где ось x направлена внутрь кристалла, перпендикулярно к верхности, которая предполагается совпадающей с плоскостью $x = 0$ исунок).

Примем обозначения

$$F_S = F(0), \quad F_V = F(\infty).$$

аметим, что условие $F = F_V$ практически выполняется уже при $x \gg l$, е l — так называемая длина экранирования.

Очевидно, если поверхность заряжена отрицательно относительно ъема, то $F_S < F_V$ (рисунок *б* соответствует именно этому случаю).



При положительном заряжении поверхности мы имеем $F_S > F_V$. В частом случае электрически нейтральной поверхности $F_S = F_V$. При отсутвии поверхностных состояний имеет место именно этот последний лучай. Очевидно, величина $\Delta F = F_V - F_S$ характеризует степень згиба зон (рисунок 1, *б*), или, иначе говоря, потенциал поверхности тносительно объема $\left(\text{равный } -\frac{1}{q}\Delta F, \text{ где } q \text{ — абсолютная величина аряда электрона}\right)$.

Величина F_S, определяющая хемосорбционные, каталитические и некоорые электрические свойства поверхности, зависит от величины F_V, иксируемой природой кристалла и определяющей его многие объемные войства. Вид зависимости F_S от F_V может быть получен из условия лектрической нейтральности всего кристалла в целом. Это условие имеет ледующий вид:

$$\rho_S(F_S) + R(F_S, F_V) = 0, \tag{1}$$

де ρ_S — заряд поверхности, а R — объемный заряд в полупроводнике, ротивоположный по знаку поверхностному заряду и его компенсирующий. Можно показать в самом общем случае, что функция $R(F_S, F_V)$ меет вид

$$R(F_S, F_V) = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon}{2\pi q}\int_{F_S}^{F_V} \rho_V(F)\,dF}. \tag{2}$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость кристалла, а $\rho_V(F)$ — объемны заряд внутри полупроводника в плоскости x. В формуле (2) (и во все дальнейших формулах) надо брать верхний знак, если $\rho_S < 0$, и нижни знак, если $\rho_S > 0$. Очевидно,

$$\rho_S = (p_S - n_S)\, q,$$

$$\rho_V = (p_V - n_V)\, q, \qquad (3$$

где $n_S = n_S(F_S)$ и $p_S = p_S(F_S)$ — поверхностные концентрации, соотве ственно, электронов и дырок, локализованных на поверхностных уро нях, а $n_V = n_V(F)$ и $p_V = p_V(F)$ — объемные концентрации всех электр нов и дырок в плоскости x внутри кристалла.

Из уравнения (1) может быть найдено (во всяком случае, в принци F_S как явная функция F_V. Поскольку поверхностные свойства (напр мер, каталитическая активность) определяются величиной F_S, а объе ные свойства (например, электропроводность) величиной F_V, уравнение (1) устанавливается корреляция между этими двумя группами свойст Величина F_S фиксируется уравнением (1), коль скоро (при прочих н изменных условиях) фиксирована величина F_V, определяемая из ура нения

$$\rho_V(F_V) = 0, \qquad (4$$

представляющего собой условие нейтральности в глубине кристалл (при $x \geqslant l$). Условие (4) предполагает, что размеры кристалла превыш ют «длину экранирования» l. Мы здесь будем исходить из этого пре положения. Если $F_V = F_S^0$, где F_S^0 определено из уравнения

$$\rho_S(F_S^0) = 0, \qquad (5$$

то в этом случае поверхность электрически нейтральна, что видно та же из (2).

Можно показать в самом общем виде, не решая уравнения (1) отн сительно F_S, что всегда имеет место условие

$$\frac{dF_S}{dF_V} > 0.$$

Это значит, что при смещении уровня Ферми F_V внутри кристалл вверх или вниз на рисунке (что может быть осуществлено, наприме в результате введения в кристалл примесей того или иного типа) ур вень Ферми F_S на поверхности будет также смещаться и притом в т же сторону. На этом основан, с точки зрения электронной теории кат лиза, механизм промотирующего и отравляющего действия примесе вводимых внутрь кристалла.

Предположим, что при изменении F_V на ΔF_V, где

$$\frac{|\Delta F_V|}{kT} \geqslant 1, \qquad (6$$

величина F_S изменяется, согласно (1), на ΔF_S так, что при этом

$$\frac{|\Delta F_S|}{kT} \ll 1. \qquad (7$$

В этом случае положение уровня Ферми на поверхности кристалла F оказывается слабо зависящим (практически вовсе не зависящим) от е

оложения внутри кристалла F_V. При этом исчезает влияние объема а поверхность. Поверхность в этом случае может быть названа «квазиизолированной» внутри данного интервала изменений F_V. Исследование такой квазиизолированной поверхности (т. е. поверхности, свойства которой не чувствительны к объемным свойствам) и составляет предмет настоящей работы.

Некоторые свойства квазиизолированной поверхности. Можно показать, что поверхность будет квазиизолированной внутри заданного интервала F_V, если для всех значений внутри этого интервала выполняется условие:

$$|R(F_S, F_V)| \ll S(F_S), \tag{8}$$

де для сокращенности принято обозначение

$$S(F_S) = -kT \frac{d}{dF_S} \rho_S(F_S), \tag{9}$$

где F_S есть функция F_V согласно (1).

Если ввести обозначение

$$\sigma_S = (p_S + n_S)\, q, \tag{10}$$

о условие (8), согласно (1), можно записать в ином виде:

$$\frac{|\rho_S(F_S)|}{\sigma_S(F_S)} \ll \frac{S(F_S)}{\sigma_S(F_S)}, \tag{11}$$

де всегда, как это можно показать

$$0 < S(F_S) \leqslant \sigma_S(F_S). \tag{12}$$

Мы видим, что поверхность оказывается квазиизолированной, когда разность поверхностных концентраций электронов и дырок достаточно мала (по абсолютной величине) по сравнению с их суммой.

Принимая обозначение

$$\delta = \frac{R(F_S, F_V)}{\sigma_S(F_S)} = -\frac{\rho_S(F_S)}{\sigma_S(F_S)}, \tag{13}$$

мы можем, согласно (3) и (10), уравнение (1) переписать в виде

$$p_S(F_S) \cdot (1 + \delta) - n_S(F_S) \cdot (1 - \delta) = 0. \tag{14}$$

При условии (11), согласно (12), мы имеем $|\delta| \ll 1$, и уравнение (14) принимает вид

$$\rho_S(F_S) = 0, \tag{15}$$

откуда (см. [5]):

$$F_S = F_S^0. \tag{16}$$

Мы видим, что в случае квазиизолированной поверхности, т. е. при условии (11), F_V и F_S определяются из двух независимых уравнений (4) и (15) соответственно, из которых первое зависит только от параметров, характеризующих объем, а второе только от параметров, характеризующих поверхность, т. е. связь между F_S и F_V исчезает.

Мы видим также, что поверхность, для которой удовлетворяется условие (8), не только является квазиизолированной, но ее можно назвать в то же время «квазинейтральной», поскольку для нее приближенно выполняется уравнение (15). Мы, однако, не имеем здесь действительной

нейтральности поверхности. Уравнение (15) свидетельствует лишь о том (как это видно из (13) при $|\delta| \ll 1$), что разность между положительным и отрицательным зарядами, сосредоточенными на поверхности, по своей абсолютной величине достаточно мала по сравнению с их суммой. Абсолютная величина этой разности сама по себе, однако, может быть при этом значительной.

В случае квазиизолированной поверхности F_S не зависит от F_V. Поэтому, если изменяется F_V, то на такую же величину изменяется загиб зон ΔF. Это является характерной особенностью квазиизолированной поверхности.

В случае квазиизолированной поверхности влияние объема на поверхностные свойства исчезает, но это, однако, не означает, что исчезает влияние состояния поверхности на объемные свойства. Действительно, при изменении состояния поверхности, характеризующемся сдвигом уровня F_S (что может иметь место, например, при хемосорбции), изменяется загиб зон ΔF, и поэтому изменяются все те объемные свойства полупроводника, которые зависят от этого загиба (например, электропроводность образца) [5].

Мы видим, что влияние хемосорбции на электропроводность, характерное для полупроводников, сохраняется, строго говоря, и в случае квазиизолированной поверхности. В этом случае, однако, оно начинает проявляться лишь при достаточно больших заполнениях, когда хемосорбированные частицы вносят уже достаточно заметный вклад в общую концентрацию локализованных на поверхности электронов и дырок.

Действительно, при заполнениях, меньших некоторого критического положение уровня Ферми на поверхности и F_S остается не чувствительным к хемосорбции, и хемосорбция, следовательно, не оказывает влияния на электропроводность и работу выхода полупроводника. Это заведомо имеет место, как можно показать, если выполняется условие:

$$qN \ll S(F_S), \tag{17}$$

где N — поверхностная концентрация хемосорбированных частиц, а S представляет собой соответствующую величину для чистой поверхности (т. е. для поверхности при $N = 0$). В случае квазиизолированной поверхности, удовлетворяющей условию (8), величина S достаточно велика, и неравенство (17) выполняется вплоть до больших N.

В случае квазиизолированной поверхности исчезает влияние примесей, внедренных внутрь кристалла, на хемосорбционные и каталитические свойства полупроводника и сохраняется лишь зависимость этих свойств от структуры самой поверхности и только поверхности.

Условия осуществления квазиизолированной поверхности. Следует заметить, что сдвиг уровня Ферми внутри кристалла (т. е. изменение F_V) осуществляется в результате тех или иных внешних воздействий на полупроводник. Происходящие при этом изменения объемных свойств не будут отражаться на свойствах квазиизолированной поверхности (т. е. F_S будет сохраняться постоянным) лишь до тех пор, конечно, пока воздействия, которым подвергается полупроводник, сами по себе не будут изменять структуры поверхности. Обычно, однако, та или иная обработка полупроводника затрагивает и его поверхность. Поэтому свойства поверхности могут оказаться измененными, но не потому, что объем оказывает свое влияние на поверхность (F_S может оставаться независящим от F_V), а потому, что в результате такой обработки сама поверхность почти неизбежно оказывается подвергшейся внешним воздействиям.

Это замечание, однако, не обесценивает самого представления о квазиизолированной поверхности, поскольку такая поверхность обладает рядом специфических свойств. Кроме того, представление о квазиизолирован

ой поверхности имеет значение при теоретической интерпретации явле-
ий хемосорбции, поскольку оно позволяет определять значение величины
$_S$ (являющейся регулятором поверхностных свойств) не из уравнений
1) и (4), а из приближенного (всегда гораздо более простого) уравнения
15). Эта особенность квазиизолированной поверхности делает ее рас-
мотрение аналогичным рассмотрению той простейшей модели поверх-
ости адсорбента, которая развивалась в первоначальных работах по элек-
ронной теории хемосорбции [4, 6—8], и в которой уровень F_S отыски-
ался из условия нейтральности поверхности.

Условие (8), обеспечивающее квазиизолированность, осуществляется
ишь при достаточно больших S, а это, как мы видим из (12), означает,
то σ_S должно быть достаточно велико, что, в свою очередь, может иметь
есто лишь при достаточной плотности поверхностных состояний. Заме-
им, что следует различать три типа поверхностных состояний, могущих
ыть ответственными за квазиизолированность:

1) состояния, принадлежащие поверхностным энергетическим зонам
если таковые существуют); состояния этого типа могут осуществляться
ак на реальной, так и на идеальной поверхности;

2) состояния, обусловленные различными биографическими структур-
ыми дефектами, присутствующими на всякой реальной поверхности и
грающими роль локальных нарушений в строго периодической структуре
оверхности;

3) состояния, обусловленные хемосорбированными на поверхности
томами или молекулами, которые на поверхности выполняют те же функ-
ии, что и структурные дефекты.

Мы видим, таким образом, что свойством квазиизолированности может
бладать при определенных условиях не только реальная, но и идеаль-
ая поверхность полупроводника.

Условием, достаточным для квазиизолированности, может служить
словие (8), для проверки которого следует в $R(F_S, F_V)$ и в $S(F_S)$ подста-
ить значения F_V и F_S, определенные соответственно из уравнений (4)
(15). Мы имеем всегда, как показывает оценка,

$$\frac{1}{q}|R| < 10^{12}\ см^{-2}, \tag{18}$$

поэтому поверхность можно считать, согласно (12) и (10), заведомо
квазиизолированной при $S \gg 10^{12}$ $см^{-2}$. Расчеты, проведенные на ряде
примеров, показывают, что мы действительно, по-видимому, часто имеем
дело с квазиизолированной поверхностью.

Существование квазиизолированной поверхности у некоторых полу-
проводников непосредственно установлено также экспериментально
опытами, свидетельствующими о независимости работы выхода полу-
проводника от положения уровня Ферми в его объеме (см., напри-
мер, [9]).

Примеры квазиизолированной поверхности. Функции
$R(F_S, F_V)$ и $S(F_S)$, фигурирующие в условии (8), могут быть легко
вычислены на основании (2) и (9). В общем случае, когда распределение
электронов и дырок по энергетическим уровням описывается статисти-
кой Ферми, они имеют довольно громоздкий вид. Нам здесь нет необ-
ходимости их приводить. В частном случае, когда распределение элек-
тронов и дырок на всех уровнях внутри кристалла максвелловское
случай отсутствия вырождения) и при условии (4), выражение для
$R(F_S, F_V)$, как можно показать, приобретает простой вид:

$$\frac{1}{q} R(F_S, F_V) = \sqrt{\frac{2\varepsilon kT}{\pi q^2} n_V(F_V)}\ \mathrm{sh}\,\frac{F_V - F_S}{2kT}. \tag{19}$$

Выражение для $S(F_S)$ также упрощается при отсутствии вырождени на поверхностных уровнях:

$$\frac{1}{q} S(F_S) = p_S(F_S) + n_S(F_S), \qquad (20$$

Проиллюстрируем применение условия (8), свидетельствующего квазиизолированности поверхности, на некоторых конкретных примерах

1. Предположим, что распределение электронов и дырок на все уровнях внутри кристалла и на его поверхности максвелловско Предположим, кроме того, что мы имеем дело с полупроводником, вовс не содержащем примесей в своем объеме (идеальный кристалл) ил содержащем лишь акцепторные примеси одного какого-либо или несколь ких различных сортов (p-полупроводник). В этом случае $n_V(F_V)$ в (19 представляет собой концентрацию свободных электронов в зоне прово димости внутри полупроводника. Полагая $\varepsilon = 3$, $kT = 0{,}03$ eV; $n_V(F_V) = 10^{13}$ $см^{-3}$; $|F_V - F_S| = 0{,}3$ eV, будем иметь:

$$\frac{1}{q}(R) \approx 10^{10}\ см^{-2},$$

и условие (8) в этом случае принимает вид:

$$p_S + n_S \gg 10^{10}\ см^{-2}.$$

Поверхность оказывается квазиизолированной уже при поверхностно концентрации электронов (дырок), соответствующей одному электрон (дырке) на 10^4 атомов поверхности.

2. Пусть на единице поверхности полупроводника содержится N акцепторных и столько же донорных дефектов. Предположим для про стоты, что поверхностные зоны отсутствуют. В этом случае, как можн показать:

$$F_S = \frac{1}{2}(E^+ + E^-),$$

смысл принятых обозначений ясен из рисунка (ось y на рисунке лежи в плоскости поверхности). Предположим, что донорные уровни располо жены выше акцепторных (т. е. $E^+ > E^-$), так что при этом:

$$e^{(E^+ - E^-)/kT} \gg 1.$$

В этом случае, как можно показать:

$$\frac{1}{q} S = 2Ne^{(E^+ - E^-)/kT},$$

и условие квазиизолированности (8) принимает вид:

$$N \gg \frac{1}{2q} |R|\, e^{(E^+ - E^-)/kT}.$$

Если положить $kT = 0{,}04$ eV и $E^+ - E^- = 0{,}1$ eV, то, согласно (21) (18), поверхность оказывается заведомо квазиизолированной при кон центрации дефектов

$$N \gg 10^{13}\ см^{-2},$$

т. е. при концентрации, равной одному дефекту на 10 атомов повер ности.

Предположим, что условие (22) выполнено и представим себе, чт на нашу поверхность сажаются акцепторные молекулы (хемосорбция Пусть N_a — поверхностная концентрация этих молекул, а E_a — расстоя

е от локальных уровней, соответствующих этим молекулам, до потол- валентной зоны (рисунок *а*).

Положим $kT = 0{,}03\,\mathrm{eV}$ и $E_a - \frac{1}{2}(E^+ + E^-) = 0{,}3\,\mathrm{eV}$. Можно показать, о в этом случае, каково бы ни было N_a, уровень Ферми на поверх- сти F_S практически не сдвигается при адсорбции. А это значит, что изменяется загиб зон, и, следовательно, остается неизменной элек- опроводность образца.

3. В качестве третьего примера рассмотрим случай, когда на идеаль- й поверхности полупроводника (лишенной каких-либо структурных фектов) хемосорбированы частицы одного определенного сорта, связан- е с поверхностью «слабой», «прочной» донорной и «прочной» акцепторной язями [1, 3]. Пусть N — общая поверхностная концентрация этих ча- ц. В этом случае (считая для простоты поверхностные зоны отсут- ующими) мы имеем, как это вытекает из [3] на основании (15)

$$F_S = \frac{1}{2}(E^- + E^+),$$

$$p_S = n_S = \frac{N}{2 + e^{(E^- - E^+)/kT}},$$

$$\frac{1}{q} S = 2N \frac{1 + e^{(E^- - E^+)/kT}}{(2 + e^{(E^- - E^+)/kT})^2},$$

(рисунок *а*) $(E^- - E^+)$ — энергия ионизации, $(E - E^-)$ — энергия дства к электрону для хемосорбированной частицы. Здесь в данном чае p_S и n_S равны поверхностным концентрациям хемосорбированных тиц, находящихся соответственно в состояниях донорной и акцептор- связи с поверхностью.

Если

$$e^{(E^- - E^+)/kT} \ll 1,$$

условие (8), согласно (18), принимает вид:

$$N \gg 10^{12}\ \mathit{см}^{-2},$$

. наша поверхность может рассматриваться как квазиизолированная е при заполнениях, равных (или больших) 0,01, в то время как при льших заполнениях, однако, не может считаться таковой.

Выводы

1. В работе вводится понятие о квазиизолированной поверхности полу- водника, т. е. такой поверхности, свойства которой не зависимы от йств объема полупроводника. Признаком квазиизолированности яется независимость положения уровня Ферми на поверхности от его ожения внутри кристалла.

2. Квазиизолированная поверхность может быть осуществлена только олупроводниках с большой плотностью поверхностных состояний и ет место, как показывается, тогда, когда разность положительного трицательного зарядов, локализованных на поверхности, достаточно а по абсолютной величине по сравнению с их суммой.

3. Рассмотрены некоторые специфические свойства квазиизолирован- поверхности и сформулировано условие ее осуществления. На ряде кретных примеров показана возможность существования такой по- хности.

Академия наук СССР
Институт физической химии
и Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи химии, 27, 1304, 1959.
2. Ф. Ф. Волькенштейн и Ш. М. Коган, Изв. АН СССР, Отд. хим.
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Вестн. МГУ, № 4, 79, 1957.
4. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 28, 422, 1954.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук, 60, 249, 1956.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 22, 311, 1948.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 788, 972, 1958.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 27, 159, 167, 1958.
9. J. Bardeen, Phys. Rev., 71, 717, 1947.
10. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, Проблемы ки тики и катализа, 8, 189, 1955.

THE CONCEPT OF «QUASI-ISOLATED» SURFACE IN THE THEORY OF CHEMISORPTION

F. F. Vol'kenshtein **and** ***Sh. M. Kogan*** *(Moscow)*

Summary

The concept is introduced of a «quasi-isolated» semiconductor surface, i. e., a surf of which the properties are independent of those of the semiconductor body. The indi tion of «quasi-isolation» is that the position of the Fermi level at the surface is independ of its position in the bulk of the crystal. A «quasi-isolated» surface may occur only semiconductors with a high density of surface states and has been shown to arise wh the difference between the positive and negative charges localized at the surface is s ficiently small in absolute value in comparison with their sum. A number of features the «quasi-isolated» surface have been examined and the conditions for its existence ha been formulated. The possibility of existence of such a surface has been demonstrated several examples.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЗОТ — ГЕЛИЙ ДИФФУЗИЕЙ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ ПЕРЕГОРОДКИ

М. Г. Каганер

Разделение газовых смесей путем молекулярной диффузии через по-истые перегородки основано на различной скорости диффузии газов, меющих разные молекулярные веса. Коэффициент разделения бинарной меси определяется соотношением

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{(1-y)x}, \qquad (1)$$

е x и y — молярные доли компонента 1 на стороне высокого и низкого авления. В идеальном случае коэффициент разделения равен $\sqrt{M_1/M_2}$, е M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов 1 и 2.

Коэффициентом обогащения называют величину

$$\delta = \alpha - 1. \qquad (2)$$

В литературе имеется мало опытных данных по молекулярной диф-узии газовых смесей. В данной работе изучена диффузия смеси азота гелия через пористые перегородки с целью экспериментальной про-рки и уточнения закономерностей процесса.

Экспериментальная часть

Схема установки для исследования диффузии представлена на рис. 1. Смесь по-упает в диффузионный аппарат *2* из баллона *1*. Диффундировавшая через перего-дку обогащенная гелием газовая смесь («продукт») проходит через реометр *9* для мерения расхода и затем отбирается на анализ в интерферометр *4*. Обедненная гели-газовая смесь («отброс») отводится из диффузионного аппарата со стороны высокого авления, проходит через реометр *8* и частично отбирается на анализ. Давление по обе роны перегородки и скорости потоков регулируются вентилями *10—13*. При прове-нии опытов под вакуумом продукт откачивался вакуум-насосом *3*. Давление газа меряли манометрами *6* и *7*.

Исходная газовая смесь поступает в аппарат сверху по центральной трубе. Отброс водится снизу вблизи пористой перегородки. Продукт выходит из аппарата в средней части. В аппарате, в котором проводили опыты с образцом 3, ввод исходной газовой меси осуществляли в нижней части аппарата, отброс отводили непосредственно от ристой перегородки снизу, а продукт — сверху.

Анализ газовой смеси производили интерференционным рефрактометром Рэлея. ибор был предварительно проградуирован при помощи электромагнитных газовых сов [1]. Градуировочная кривая близка к прямой линии, причем одно деление шкалы терферометра соответствует приблизительно 0,015% Не при его концентрациях смеси до 30%. При анализе смеси в качестве газа сравнения использовали азот из аллона *5*. Кроме того, измеряли непосредственно разность концентраций гелия в про-кте и отбросе, пропуская первый через левую, а второй — через правую камеру ин-ферометра.

Опыты были проведены с тремя образцами пористой керамики. Образцы 1 и 2 едставляли собой цилиндрические стаканы диаметром 70/46 *мм* и высотой ~ 200 *мм*. разец 3 имел форму диска диаметром 100 *мм* и толщиной 2 *мм*. Средний диаметр пор разцов был определен способом максимального давления пузырьков по уточненной годике [2]. Для образца 1 получено значение 0,20 μ, для образца 2—0,43 μ и образца — 0,29 μ. Была исследована диффузия трех смесей гелия с азотом, содержащих 4,32; ,40 и 27,22% He по объему. Всего было проведено 120 опытов. Средняя величина дав-ния изменялась от 0,5 до 6,5 *атм*, при этом разность давлений до и после пористой регородки составляла от 0,1 до 3,0 *атм**. Долю диффундировавшего газа изменяли 0,05 до 0,55. Температура была равна 20°.

* Давления даны везде абсолютные

При диаметре капилляров или пор, по которым течет газ, меньше средней длины свободного пробега молекул газа, имеет место молекуляр ный тип потока. При значениях отношения длины пробега к диаметр пор $\lambda/d = 0{,}025—1{,}6$ [3] имеет место смешанный поток (поток со скол жением), теория которого была разработана Адзуми [4]. Уточненная фор ма уравнения, описывающего смешанный поток газа через пористу перегородку, имеет следующий вид [5, 6]:

$$Q = \frac{4\gamma d\varepsilon F}{3k' l \sqrt{2\pi MRT}} + \frac{pd^2\varepsilon F}{16k\mu lRT} = \frac{a}{\sqrt{M}} + \frac{b}{\mu}, \qquad (3$$

где Q — скорость потока в *моль/сек.атм*; d — средний диаметр пор ε — пористость перегородки; F и l — ее поперечное сечение и толщина

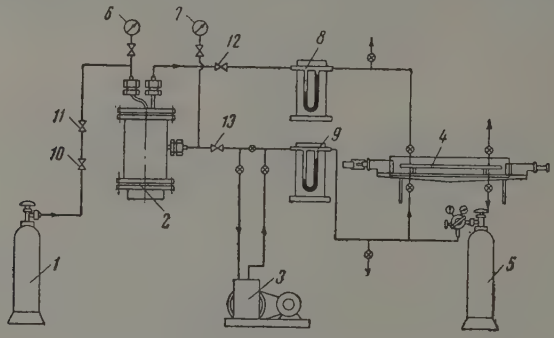


Рис. 1. Схема установки для исследования диффузии газовых смесей через пористые перегородки

μ — вязкость газа; T — его температура; p — среднее давление; R — газовая постоянная. Приблизительные значения постоянных γ и k' равн 0,9 и 2,0. Постоянная k согласно нашим измерениям [7] равна 5,6.

Полученные нами данные по скорости диффузии представлен на рис. 2. Вязкости гелия и азота при 20° близки между собой, поэтом наклон прямых линий практически постоянен для каждого образца и н зависит от концентрации смеси.

В случае диффузии газовой смеси через пористую перегородку величи на $1/\sqrt{M}$ в уравнении (3) должна быть заменена [8] выражением

$$\frac{1}{p''-p'}\left(\frac{p''x''-p'x'}{\sqrt{M_1}} + \frac{p''(1-x'')-p'(1-x')}{\sqrt{M_2}}\right) \qquad (4$$

[обозначения здесь те же, что и в уравнении (7)]. Если x''/x' сравнительн мало отличается от единицы, то последнее выражение упрощается и при нимает следующий вид:

$$\frac{x}{\sqrt{M_1}} + \frac{1-x}{\sqrt{M_2}}, \qquad (5$$

где $x=(x'+x'')/2$. В этом случае между отрезками, отсекаемыми на оси орди нат прямыми для трех смесей на рис. 2, должно иметь место соотношени 1 : 1; 14 : 1,37. Как следует из опытных данных, это соотношение довольн хорошо выполняется. Наибольшее отклонение дают измерения для смес с 4,32% Не на образце 2. Экспериментальное значение Q_0 равн 0,0188 *л/мин·атм* вместо 0,0219 *л/мин·атм*, т. е. на 14% ниже.

Из уравнения (3) может быть получено выражение для определения

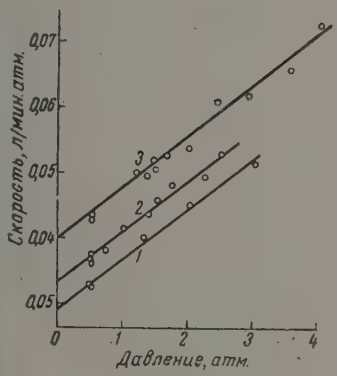
аметра пор:

$$d = A\left(\frac{Q_p}{Q_0} - 1\right)\frac{1}{p}, \tag{6}$$

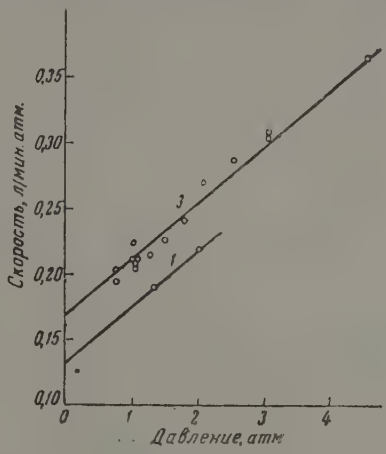
е Q_p и Q_0 — значения скорости потока при давлениях p и нулевом,

$$A = \frac{32\gamma k}{3k'}\mu\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}.$$

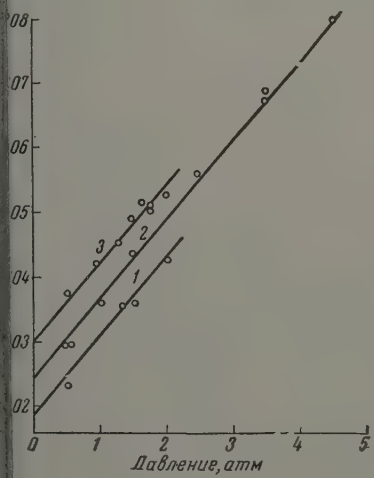
В случае чистого азота $A = 1{,}20 \cdot 10^{-4}$, если p выражено в *кг/см*² и в *см*. Для образцов 1, 2 и 3 находим средний диаметр пор равным, соот-



а



б



в

Рис. 2. Скорость диффузии в зависимости от давления: *а* — образец 1; *б* — образец 2; *в* — образец 3; *1—4*, 32% He; *2* — 12,40% He; *3* — 27,22% He

ственно, 0,34; 0,44 и 0,73 μ. Значение для образца 2 практически сов-ает с величиной, найденной методом максимального давления пузырь-. Для двух других образцов величины, определенные последним спо-ом, значительно меньше.

Реальное разделение газовой смеси хуже идеального [9].

Уравнение диффузии, учитывающее влияние давления на выходе имеет для случая полного перемешивания газового потока с обеих сторо перегородки следующий вид [10]

$$\frac{x'}{1-x'} = \alpha \frac{p''x'' - p'x'}{p''(1-x'') - p'(1-x')}, \quad (7$$

где p'' и p' — давления перед и за перегородкой, x'' и x' — концентраци легкого компонента в газе, покидающем стороны высокого и низкого давления.

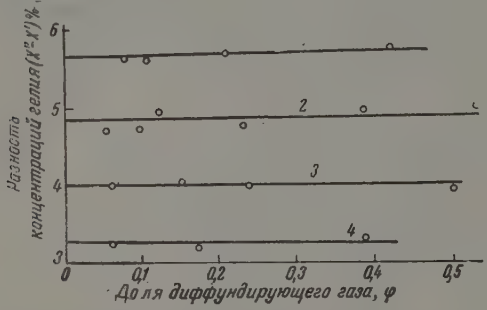


Рис. 3. Разность концентраций зависимости от доли диффунд рующего газа (смесь 27,22% He 1 — образец 2, p'' = 1,53 *атм* p' = 0,51 *атм*; 2 — образец p'' = 1,97 *атм*, p' = 1,02 *атм* 3 — образец 2, p'' = 1,53 *атм* p' = 1,02 *атм*; 4 — образец p'' = 2,52 *атм*, p' = 1,02 *ат*

Зная состав газа с одной стороны перегородки, можно найти его соста с другой стороны:

$$x'' = x' \frac{1 + \frac{p'}{p''}(\alpha - 1)(1 - x')}{x' + \alpha(1 - x')} = x' \frac{1 + \frac{p'}{p''}\delta(1 - x')}{1 + \delta(1 - x')}. \quad ($$

В случае, если часть потока имеет неразделяющий ламинарный ти уравнение для x'' принимает следующий вид [9]:

$$x'' = x' \frac{1 + \frac{p'}{p''}\delta_0(1 - x') + (p'' + p')\left(1 - \frac{p'}{p''}\right) \Big/ p_c}{1 + \delta_0(1 - x') + (p'' + p')\left(1 - \frac{p'}{p''}\right) \Big/ p_c}, \quad ($$

где δ_0 — идеальный коэффициент обогащения, $p_c = \mu a/b\sqrt{M_2}$, a и b постоянные в уравнении (3).

Было также предложено [11] учитывать влияние ламинарного пото путем подстановки в уравнение (8) вместо величины отношения прон даемостей перегородки для каждого компонента смеси. Расчеты по обо уравнениям дают практически совпадающие результаты.

Взаимосвязь между величинами концентрации легкого компонен в продукте и отбросе находится из материального баланса и уравнения (8

$$x'' = \frac{\beta + p'}{p''} x', \quad (1$$

где $\beta = \frac{Q}{Q_1}(p'' - p')$, Q_1 — скорость диффузии легкого компонента п среднем давлении.

Следовательно, отношение x''/x' или $(x'' - x')/x'$ не должно зависе при прочих равных условиях, от доли диффундировавшего газа φ. На опытные данные показывают, что величина $(x'' - x')/x'$ в действитель сти уменьшается при увеличении φ, тогда как значение разности x'' — остается практически постоянным. Это положение иллюстрируется р

ультатами измерений, приведенными на рис. 3. Таким образом приме-
ение разности $x'' - x'$ в качестве величины, характеризующей степень
разделения газовой смеси, представляет значительные удобства, так как
позволяет исключить зависимость результатов от доли диффундирующего
аза.

Влияние разности давлений до и после пористой перегородки видно
а примере данных для образца 2, представленных на рис. 4. Здесь же
анесены кривые, построенные по уравнению (8) с использованием значе-
ий скорости диффузии (рис. 2, *б*). Опытные величины хорошо согласуют-

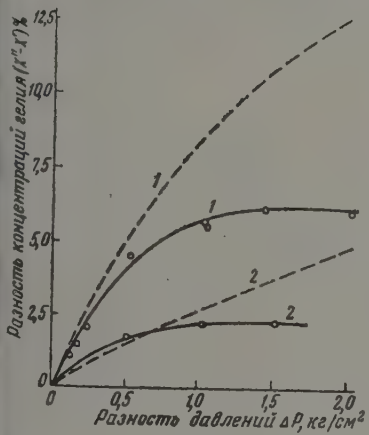


Рис. 4

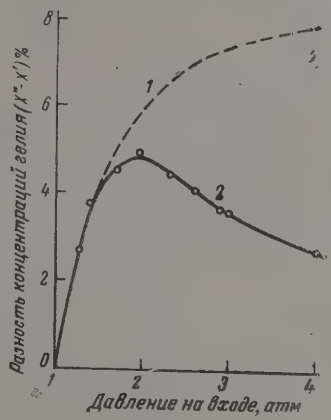


Рис. 5

ис. 4. Разность концентраций в зависимости от разности давлений (образец 2, смесь
7,22% He): *1* — $p_{ср}$=1,01 *атм*; *2* — $p_{ср}$= 3,02 *атм*; пунктир — по уравнению (3);
сплошные линии — опытные данные

ис. 5. Разность концентраций в зависимости от давления на входе (образец 1, смесь
27,22% He, $p' = 1{,}0$ *ата*): *1* — по уравнению (3); *2* — опытные данные

я с расчетными при малых значениях. При больших разностях давлений
змеренная разность концентраций более чем в два раза ниже расчетной,
тремясь при этом к определенному пределу.

Аналогичная картина имеет место для зависимости обогащения от
авления на входе. Как видно из рис. 5, величина разности концентраций
роходит через максимум при давлении на входе около 2 *атм*, а при
атм снижается почти в два раза. Расчетная кривая сливается с экспе-
иментальной при давлениях до 1,5 *атм*, при 4 *атм* расчетные значения
ревышают экспериментальные более чем в три раза.

Причиной расхождения опытных данных с уравнением (8) может быть
аличие неразделяющей части молекулярного потока [12]. Она появляет-
я в результате столкновений между быстрыми легкими и медленными
яжелыми молекулами в порах перегородки. При этом первые молекулы
амедляются, а вторые ускоряются, что приводит к уменьшению разде-
ения. Неразделяющая часть молекулярного потока определяется ве-
ичиной [12]:

$$b = \frac{4d}{3\pi}\left(\frac{\pi kT}{2m^+}\right)^{1/2} \frac{\langle m^{1/2}\rangle_x}{(m_1+m_2)^{1/2}} \frac{1}{pD_{12}}, \qquad (11)$$

де $\langle m^{1/2}\rangle_x = xm^{1/2}_1 + (1-x)m^{1/2}_2$, $m^+ = m_1m_2/(m_1+m_2)$ — приведен-
ая масса; m_1 и m_2 — массы молекул компонентов смеси; k — постоянная
Больцмана; D_{12} — коэффициент диффузии. Последняя величина может

быть на основании данных, приведенных в литературе [13], оценена дл смеси азот — гелий в 0,7 *см²/сек* при 760 *мм* рт. ст. и 20°.

Следует указать, что уравнение (11) выведено для потока через капил ляр и требует уточнения для случая потока через пористую перегородку В литературе не имеется, насколько нам известно, экспериментальны данных, позволяющих количественно оценить роль неразделяющег эффекта в молекулярной диффузии и проверить правильность получен ных уравнений.

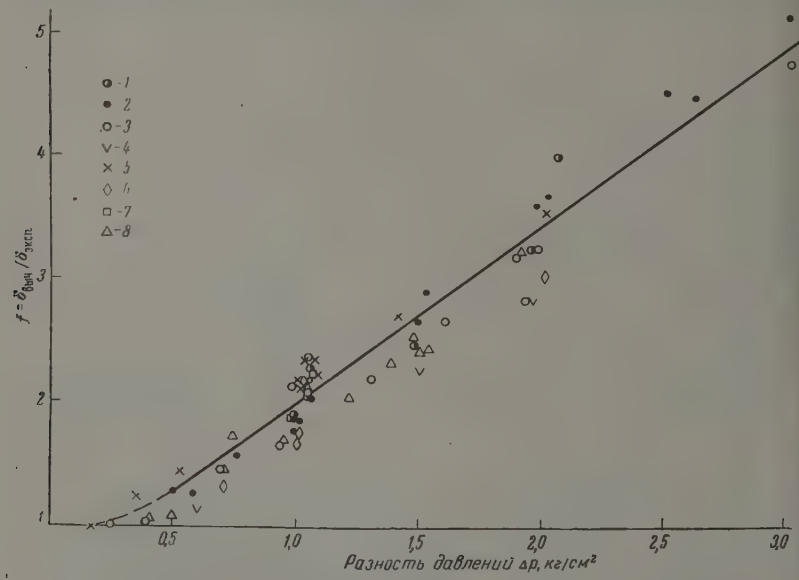


Рис. 6. Поправочный коэффициент f в зависимости от разности давлений на пористо перегородке: *1* — образец 1, смесь 4,32% He; *2* — образец 1, смесь 12,40% He; *3* образец 1, смесь 27,22% He; *4* — образец 2, смесь 4,32% He; *5* — образец 2, сме 27,22% He; *6* — образец 3, смесь 4,32% He; *7* — образец 3, смесь 12,40% He; *8* — о разец 3, смесь 27,22% He

Указанный эффект становится заметным, когда радиус пор близок п величине к средней длине пробега молекул и величина bp имеет порядо единицы. Подставляя в уравнение (11) соответствующие величины, на ходим, что для образца 1 при давлении 1 *атм* $bp = 1{,}67$.

В пользу предположения, что причиной расхождений является не разделяющий молекулярный поток, говорит и сопоставление наших ре зультатов с опытами Хакинса и Каммермейера [11] по разделению сме сей водорода с другими газами. В этих опытах разделяющей перегородко служило пористое стекло с диаметром пор 40 Å, причем направление по токов было таким же, как и в данной работе. Вследствие малых размеро пор стекла поток был полностью молекулярным и неразделяющие типо потока отсутствовали. Полученные опытные данные хорошо согласуютс с уравнением (8), что говорит одновременно об отсутствии диффузионны сопротивлений массообмену и полном перемешивании потока по обе сто роны перегородки.

В наших опытах диаметры пор перегородок приблизительно в 100 ра больше; значительно большими являются соответственно и скорости по токов. Скорость продукта составляла для образцов 1 и 2 несколько соты *см/сек*, а для образца 3 достигала 1 *см/сек*. Величину скорости на напорно

стороне перегородки изменяли в 50 раз от 0,05 до 2,5 *см/сек*. Указанные изменения практически не оказали влияния на результаты, все опытные точки следуют одной и той же зависимости на рис. 6. Этот факт вместе с хорошим согласованием опытных данных с уравнением (8) при малых разностях давлений указывает на отсутствие диффузионных сопротивлений в наших опытах.

В результате анализа экспериментальных данных при помощи уравнения (8) было установлено, что величина расхождений опытных и расчетных величин определяется в основном величиной разности давлений на перегородке. На рис. 6 представлено в зависимости от разности давлений отношение f значений коэффициента обогащения δ, вычисленного из уравнения (8) и определенного из соотношения

$$\delta = \frac{Q_1}{Q_2} - 1, \tag{12}$$

где Q_1 и Q_2 — скорости диффузии компонентов смеси через перегородку при условиях опыта.

Имеющийся разброс точек объясняется в основном дополнительным влиянием на значение f величины среднего давления и (в небольшой степени) скорости потока на напорной стороне перегородки. Увеличение среднего давления приводит к некоторому уменьшению величины f.

Зависимость f от разности давлений может быть приблизительно выражена прямой линией в области от 0,5 до 3,0 *кг/см*^{2}.

Доля неразделяющего молекулярного потока при одинаковом среднем давлении зависит от разности давлений. При увеличении разности число столкновений между молекулами в порах перегородки на стороне входа увеличивается сравнительно с числом столкновений на стороне выхода, что должно приводить к увеличению неразделяющей части полного потока.

С другой стороны, влияние среднего давления газовой смеси на отклонение от уравнения (8) в данной работе сравнительно невелико. Кроме того, при разностях давлений $<0{,}3$ *атм* опытные данные хорошо согласуются с уравнением (8) в пределах точности эксперимента. Оба последних факта противоречат теоретическим положениям работы [12].

Установленные в данной работе закономерности могут быть использованы при решении сложной проблемы расчета разделения газовых смесей диффузией через пористые перегородки.

Выводы

Исследована диффузия трех смесей гелия с азотом, содержащих от 4 до 27% гелия, через пористые перегородки с размерами пор в несколько десятых микрона.

Изучено влияние разности давлений до и после пористой перегородки, средней величины давления и доли диффундировавшего газа на коэффициент разделения смеси.

Экспериментальные данные заметно отклоняются от теоретически вычисленных. Высказано предположение, что причиной отклонений может быть наличие неразделяющей части молекулярного потока, появляющейся в результате столкновений между молекулами двух газов в порах перегородки.

Установлено, что величина указанных отклонений зависит в основном от разности давлений до и после пористой перегородки. Зависимость между отношением теоретического и экспериментального значений коэффициента обогащения смеси и разностью давлений может быть выражена прямой линией в области от 0,5 до 3,0 *кг/см*^{2}.

Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения

Поступила 22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Наринский, Е. В. Вагин, Заводск. лаборатория, № 3, 371, 1957.
2. И. П. Ишкин, М. Г. Каганер, Ж. физ. химии, 24, 943, 1950.
3. L. H. Wilson, W. L. Sibbitt, M. Jakob, J. Appl. Phys., 22, 1027, 1951.
4. H. Adzumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 304, 1937.
5. F. A. Schwertz, J. Appl. Phys., 20, 1070, 1949.
6. P. C. Carman, Flow of gases through porous media, London, 1956.
7. И. П. Ишкин, М. Г. Каганер, Кислород, № 3, 8, 1952.
8. K. Kammermeyer, D. W. Brubaker, Chem. Engng Progr., 50, 560, 1954.
9. M. Benedict, T. .H. Pigford, Nuclear chemical engineering, N. Y., 1957.
10. S. Weller, W. A. Steiner, Chem. Engng Progr., 46, 585, 1950.
11. H. E. Huckins, K. Kammermeyer, Chem. Engng Progr., 49, 294, 1953.
12. R. D. Present, A. J. de Bethune, Phys. Rev., 75, 1050, 1949.
13. J. O. Hirschfelder, C F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, N. Y., 1954.

INVESTIGATION OF THE SEPARATION OF NITROGEN-HELIUM MIXTURES BY DIFFUSION THROUGH POROUS MEMBRANES

M. G. Kaganer *(Moscow)*

Summary

The diffusion of three helium-nitrogen mixtures containing from 4 to 20% helium through porous partitions with pore sizes of a few tenths of a micron has been investigated. The effect of the pressure before and after the partition, of the mean pressure and of the fraction of the gas having passed the partition on the separation coefficient has been determined. The experimental data deviate markedly from the theoretical. The relation between the ratio of the theoretical and experimental values for the enrichment coefficient and the pressure difference has been found to be described by a straight line in the region 0.5 to 3.0 kg/cm².

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

О СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЕ ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕАССОЦИИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

В. И. Рыков

Вопросу установления взаимосвязи скрытой теплоты парообразования с другими физическими параметрами посвящено огромное число работ. Обзор этих работ приводится в [1, 2]. Однако этот вопрос еще до настоящего времени остается нерешенным.

До сих пор еще нет строго теоретически обоснованного уравнения, которое было бы применимо хотя бы к отдельным группам жидкостей.

Стефан [3], исходя из предположения, что для перевода молекулы жидкости из внутренних слоев на ее поверхность необходимо затратить около половины той работы, которая требуется для перевода этой молекулы в пространство насыщенного пара, получил уравнение:

$$(K_0 - p)\,v = L_0, \tag{1}$$

где K_0 — внутреннее давление жидкости; p — внешнее давление; L_0 — граммолекулярная скрытая теплота парообразования; v — граммолекулярный объем.

Если предположить, что внутреннее давление как в жидкости, так и в газе обратно пропорционально квадрату граммолекулярного объема, как это делается в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$K = \frac{a}{v^2}, \tag{2}$$

то можно получить [4, 5]:

$$L_0 = \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} + p\,(v' - v). \tag{3}$$

Пренебрегая внутренним давлением пара $\frac{a}{v'}$ и членом pv и рассматривая пар как идеальный газ, уравнению (3) можно придать вид:

$$L_0 = \frac{a}{v} + RT. \tag{4}$$

здесь a — постоянная Ван-дер-Ваальса.

Оствальд [6], исследовав уравнение (4) пришел к заключению, что для согласия уравнения (4) с опытом постоянную Ван-дер-Ваальсан еобходимо удвоить, т. е. необходимо пользоваться уравнением вида:

$$L_0 = \frac{2a}{v} + RT. \tag{5}$$

Уравнением (5) пользуется в своих исследованиях и Кистяковский [7].

Пользуясь заведомо неверными соотношениями (2) и (4) обычно принимают, что

$$L_0 = Kv + RT. \tag{6}$$

Уравнение (6), как показывают расчеты, приведенные в таблице 1, хуже чем уравнение (1) согласуется с термодинамическим уравнением

$$K = T\,\frac{\alpha}{\beta}. \tag{7}$$

Вещество	t, °C	V, *см³/г·моль*	L_0, *дж/г·моль*	K, *ат.* вычислено		
				по формуле (1)	по формуле (2)	табличные данные
Бензол	20	88,81	33900	3830	3490	4050*
Четыреххлористый углерод	20	96,52	32510	3150	3080	3640
Хлороформ	20	80,18	31400	3860	3560	3890*
Сероуглерод	20	60,29	27870	4500	4180	5400*

* Значения, полученные на основании уравнения (7).

Решая совместно равенства (1) и (7), пренебрегая внешним давлением приходим к уравнению Льюиса [8, 9], которое было найдено им эмпирическим путем для температуры кипения:

$$L_0 = vT\frac{\alpha}{\beta}. \qquad (8$$

Здесь α термический коэффициент расширения; β — изотермический коэффициент сжимаемости.

В связи с тем что формула (1) и вытекающая из нее формула (8) соответственно лучше согласуются с термодинамическим уравнением (7) опытом, возникает необходимость их теоретического обоснования и уточнения. Вывод же формулы (6) уже по вышеприведенным замечаниям по формуле (4) нельзя считать убедительным.

Для вывода интересующей нас зависимости воспользуемся формулам Томсона [10]:

$$RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma}{r}v \qquad (9$$

и Щербакова [11, 12]

$$K = K_0 - \frac{2\varepsilon}{r}. \qquad (10$$

Здесь p_0, p — соответственно, упругости пара над плоской и искривленно поверхностью раздела фаз; K_0, K — соответственно, внутренние давлени компактной и диспергированной фаз; σ — свободная удельная поверх ностная энергия; ε — полная удельная поверхностная энергия; r — ра диус диспергированной капли жидкости.

Равенства (9) и (10) для одного граммоля вещества можно записат в виде:

$$RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2}{3}\sqrt[3]{36\pi n}\,\sigma v^{\frac{2}{3}} \qquad (11$$

и

$$K_0 v - Kv = \frac{2}{3}\sqrt[3]{36\pi n}\,\varepsilon v^{\frac{2}{3}}. \qquad (11$$

Здесь n — число капель, суммарное число которых составляет 1 *г-мол* вещества.

Дифференцируя равенство (11), получим:

$$R\ln\frac{p}{p_0} + \frac{RT}{p}\frac{dp}{dT} - \frac{RT}{p_0}\frac{dp_0}{dT} = \frac{2}{3}\sqrt[3]{36\pi n}\,\frac{d}{dT}(\sigma v^{\frac{2}{3}}). \qquad (1$$

Учитывая уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v' - v)},$$

равенство (11), а также считая пар идеальным газом, получим:

$$\frac{v_0' L_0}{v_0' - v} - \frac{v' L}{v' - v} = \frac{2}{3}\sqrt[3]{36\pi n}\left[\sigma v^{\frac{2}{3}} - T\frac{d}{dT}\left(\sigma v^{\frac{2}{3}}\right)\right]. \tag{14}$$

В работах автора [13, 14] показано, что

$$\sigma v^{\frac{2}{3}} - T\frac{d}{dT}\left(\sigma v^{\frac{2}{3}}\right) = \varepsilon v^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\sigma v^{\frac{2}{3}}\alpha T; \tag{15}$$

здесь α — термический коэффициент расширения.

Решая совместно равенства (12), (14) и (15), получим:

$$\frac{v_0' L_0}{v_0' - v} - K_0 v = \frac{v' L}{v' - v} - Kv - \frac{4}{9}\sqrt[3]{36\pi n}\,\sigma v^{\frac{2}{3}}\alpha T. \tag{16}$$

В левую часть равенства (16) входят все параметры, относящиеся к недиспергированной фазе; в правой части — все параметры относятся к диспергированной фазе. Это равенство должно быть справедливым для любых температур и для капель любых размеров. Так как левая часть равенства зависит только от температуры, то очевидно, это равенство можно разделить на два.

$$\frac{v_0' L_0}{v_0' - v} - K_0 v = f(T) \tag{17}$$

и

$$\frac{v' L}{v' - v} - Kv - \frac{4}{9}\sqrt[3]{36\pi n}\,\sigma v^{\frac{2}{3}}\alpha T = f(T). \tag{18}$$

Для определения $f(T)$ рассмотрим предельный случай диспергирования, применяя к нему соотношение (18):

$$\frac{v_\infty' L_\infty}{v_\infty' - v_\infty} - K_\infty v_\infty - \frac{4}{9}\sqrt[3]{36\pi n_\infty}\,\sigma_\infty v_\infty^{\frac{2}{3}}\alpha_\infty T = f(T) \tag{19}$$

Знаком ∞ обозначены параметры жидкости для предельного случая диспергирования, учитывая, что при высоком диспергировании возможно изменение плотности жидкости.

Если учесть, что силы межмолекулярного притяжения быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, то практически будут взаимодействовать только соседние молекулы и при предельном диспергировании капель, очевидно, можно полагать все молекулы поверхностными.

Скрытую теплоту парообразования можно представить в виде суммы двух членов:

$$L = L' + L'',$$

где L' — теплота, необходимая для выведения молекул на поверхность жидкости; L'' — теплота, необходимая для удаления молекул в парообразную среду. Очевидно, что для предельно диспергированных капель $L'_\infty = 0$.

Применяя к предельно диспергированным каплям уравнение состоя-

ния реального газа, можно записать:

$$L''_\infty = \int\limits_{v_\infty}^{v'_\infty} K\,dv + \int\limits_{v_\infty}^{v'_\infty} p\,dv = \frac{a}{v_\infty}\left(\frac{v'_\infty - v_\infty}{v'_\infty}\right) + p\,(v'_\infty - v_\infty) \tag{20}$$

или

$$L''_\infty = K_\infty v_\infty \left(\frac{v'_\infty - v_\infty}{v'_\infty}\right) + p_\infty (v'_\infty - v_\infty).$$

Подставляя значение L''_∞ в равенство (19), получим:

$$p_\infty v'_\infty - \frac{4}{9}\sqrt[3]{36\pi n_\infty}\,\sigma_\infty v_\infty^{\frac{2}{3}} \alpha_\infty T = f\,(T). \tag{21}$$

Для неассоциированной жидкости произведение $\sigma v^{\frac{2}{3}}$ можно определить по формуле Этвеша [15]:

$$\sigma v^{\frac{2}{3}} = k_Э\,(T_к - T).$$

Здесь $k_Э$ — коэффициент Этвеша.

Что касается α, то вдали от критической точки, как это следует из уравнения Гольдгаммера [16]:

$$\delta - \delta' = A\,(T_к - T)^{\frac{1}{3}}.$$

он равен $\frac{1}{3\,(T_к - T)}$

Здесь δ и δ', — соответственно, плотности жидкости и пара.

Произведение же $\sigma v^{\frac{2}{3}} \alpha$ не зависит от температуры, а следовательно, и от плотности жидкости

$$\sigma v^{\frac{2}{3}} \alpha = \sigma_\infty v_\infty^{\frac{2}{3}} \alpha_\infty = \frac{k_Э}{3}.$$

Учитывая значение $\sigma_\infty v_\infty^{\frac{2}{3}} \alpha_\infty$, равенству (21) можно придать вид

$$p_\infty v'_\infty - \frac{4}{27}\sqrt[3]{36\pi n_\infty}\,k_Э T = f\,(T). \tag{22}$$

Известно, что для многих неассоциированных жидкостей коэффициент Этвеша близок к значению 2,12. При плотной упаковке молекул каждая из молекул окружена 12 соседними молекулами. При других упаковках их число меньше. Учитывая только ближний порядок взаимодействия, следует предположить, что предельно диспергированная капля (или капля в момент ее зарождения) должна состоять примерно из такого же числа молекул. В этом случае

$$n_\infty \cong \frac{N}{12},$$

где N — число Авогадро.

Следовательно,

$$\frac{4}{27}\sqrt[3]{36\pi\frac{N}{12}}\cdot k_Э T \cong \frac{2}{3} RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Если учесть, что для предельно диспергированной капли возможны существенные отклонения от сферической формы, то в этом случае поверхность раздела фаз может существенно увеличиться, т. е. в этом случае $\frac{4}{27}\sqrt[3]{36\pi n_\infty}$ по своему значению будет приближаться к RT.

Предполагая, что даже для предельного случая диспергирования плотность пара остается значительно меньше плотности жидкой фазы, внутренним давлением для газа можно пренебречь. В этом случае:

$$p_\infty v'_\infty \gg RT.$$

Так как оба члена левой части уравнения (22) по своему значению несколько меньше RT и имеют противоположный знак, то

$$f(T) \cong 0,$$

т. е. равенство (17) следует записать в виде:

$$\frac{v'_0 L_0}{v'_0 - v} = K_0 v. \tag{23}$$

Учитывая равенство (7), получим:

$$L_0 = T\frac{\alpha}{\beta} v \left(1 - \frac{v}{v'_0}\right). \tag{24}$$

Вдали от критической точки равенства (23) и (24) переходят соответственно в уравнения Стефана и Льюиса.

Если учесть термодинамическое уравнение вида:

$$c_p - c_v = K\alpha v,$$

то получим:

$$c_p - c_v = \frac{L_0 \alpha v'_0}{v'_0 - v}. \tag{25}$$

Здесь c_v и c_p соответственно теплоемкости жидкой фазы при постоянном объеме и постоянном давлении.

Это уравнение может быть использовано для определения теплоемкости жидкости при постоянном объеме.

Таблица 2

Вещество	t, °C	$\alpha \cdot 10^5$ *град.*$^{-1}$	L, *кал/г·моль*	$c_p - c_v$, рассчит. по (21) на линии насыщения	$c_p - c_v$, при давлении 20 *атм.*
Пропан	20	330	3684	0,274	0,2911
н-бутан	20	222	5079	0,194	0,2411
Изобутан	20	250	4647	0,191	0,1943

В табл. 2 показано, что разность теплоемкостей, рассчитанная по уравнению (25) на линии насыщения, по своему значению мало отличается от данных Мамедова [17], рассчитанных при давлении 20 *атм.*

В заключение следует отметить, что равенство (20) позволяет рассчитать скрытую теплоту парообразования предельно диспергированной жидкости, которое приближенно можно записать в виде:

$$L_\infty = \frac{a}{v} + RT. \tag{26}$$

Из сравнения равенств (5) и (26) приходим к заключению, что скрытая теплота парообразования предельно диспергированной жидкости равна примерно $^1/_2$ скрытой теплоты испарения капли в компактном виде:

$$L_\infty \cong \frac{1}{2} L_0. \tag{27}$$

Выводы

1. Теоретически обоснованы и уточнены уравнения Стефана и Льюиса.
2. Предложено уравнение, позволяющее рассчитать теплоемкость жидкости при постоянном объеме.
3. Показано, что скрытая теплота парообразования предельно диспергированных капель равна половине скрытой теплоты парообразования компактной капли.

Кишиневский государственный университет

Поступила 24. XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, 516—534, 1923.
2. М. Х. Карапетьянц, Физико-хим. свойства индивидуальных углеводородов, в. 4, 9—62, 1953.
3. I. Stefan, Ann. d. Phys., und Chem., 29, 655, 1886.
4. А. А. Брандт, ЖРФХО, 35, в. 3, 1903.
5. G. Bakker, Z. für phys. Chem., 12, 280, 1893.
6. W. Ostwald, Z. phys. Chem., 1, 46, 1887.
7. В. Кистяковский. Изв. С-Петербургского политехнического института, 1, в. 3, 1904.
8. W. K. Lewis, Phys. Chem., 78, 24, 1911.
9. W. K. Lewis, H. Weber, Industr. Engng Chem., 14, 485, 1922.
10. W. Thomson, Philos. Mag., 42, 488, 1871.
11. Капиллярные явления БСЭ, т. 20, 44, 1953.
12. Л. М. Щербаков, Коллоидн. ж., 20, 1958.
13. В. И. Рыков, Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 14, 37, 1954.
14. В. И. Рыков, Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 11, 97, 1954.
15. R. Ötvös, Ann. Phys. und Chem., 27, 448, 1886.
16. D. A. Goldhammez, Z. phys. Chem., 21, 557, 1910.
17. А. М. Мамедов, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. 4, 425—436, 1953.
18. Справочник технической энциклопедии, тт. V, VI, VII, 159—106, 1327, 1929—1930.

ON THE LATENT HEAT OF VAPORIZATION OF A NON-ASSOCIATED LIQUID

V. I. Rykov (Kishinev)

Summary

The Stefan and the Lewis equations have been theoretically grounded and made more precise. An equation has been proposed for calculating the heat capacity of a liquid at constant volume. The latent heat of vaporization of ultimately disperse droplets has been shown to equal half that of a compact drop.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

V. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНЫХ И МАКРОПОР АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Г. Жуковская, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и А. И. Сарахов

В общем случае активные угли характеризуются полимодальным аспределением объема пор по размерам и содержат разновидности или ины пор с определенными интервалами размеров для каждой разновидности [1]. Для их исследования широкое применение получили сорбционные методы, метод вдавливания ртути и методы оптической и электронной икроскопии. В наших исследованиях было установлено, что основными азновидностями пор активных углей являются микропоры, переходные оры и макропоры [1].

Наиболее мелкой разновидностью пор являются микропоры, размеры оторых по порядку величин сравнимы с размерами адсорбируемых олекул. Для активных углей первого структурного типа [2] микропоры бъемно заполняются ожиженным паром в первичном адсорбционном проессе в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных тенках пор. Таким образом для их исследования применимы адсорбционые методы. Представление о распределении объема микропор по размам может быть получено на основе метода «молекулярных щупов» [3,4].

Переходные поры активных углей объемно заполняются ожиженным аром в процессе капиллярной конденсации. Их эффективные радиусы меют порядок десятков и сотен ангстрем. Поры таких размеров уже доступны для исследования рядом методов: капиллярной конденсацией паов [5, 6], вдавливанием ртути [1] и электронной микроскопией [7].

Наиболее крупная разновидность пор активных углей — макропоры — е заполняются объемно в результате сорбции паров и растворенных ве-ществ. Поэтому сорбционные методы для их изучения неприменимы. ак как эффективные радиусы макропор r имеют порядок тысяч, десятов тысяч и даже сотен тысяч ангстрем (Å), то для исследования макропор огут быть применены методы вдавливания ртути для пор с $r<10^6$ Å [8, 9] лектронной микроскопии для пор с $r>10^4$ Å и оптической микроскопии ля пор с $r>10^4$ Å.

При количественном подходе к исследованию пористой структуры ксперимментальные результаты принято выражать дифференциальной или нтегральной кривыми распределения объема пор по их размерам. В случае орбционного метода заполняемые объемы пор вычисляются по величинам орбции при введении уточняющих поправок на объемы адсорбционных лоев на поверхности незаполненных в процессе капиллярной конденсаии пор. Вычисление размеров пор по гидростатическим давлениям в помере или равновесным давлениям в сорбционной аппаратуре основано а допущении об определенной геометрической форме пор. Обычно поры орбентов принимаются цилиндрическими или коническими. В таком слуае по формуле капиллярности или уравнению Кельвина вычисляются

по соответствующим давлениям эффективные радиусы пор для эквива лентного модельного сорбента с цилиндрическими порами. Находима кривая распределения объема пор по эффективным радиусам отвечае эквивалентному модельному сорбенту, который, по условию задачи, ха рактеризуется одной и той же ветвью изотермы капиллярной конденса ции (десорбционной ветвью изотермы), как и реальный сорбен с его сложной пористой структурой [5]. Следовательно, эффективные ра диусы пор имеют характер условных величин, применяемых для описани пористой структуры реальных сорбентов.

Методы вычисления кривых распределения объема пор сорбентов (дл случая переходных пор активных углей) по эффективным радиусам н основе десорбционных ветвей изотерм капиллярной конденсации паро разработаны достаточно детально. Основные из них изложены и проанали зированы в статьях [5, 6]. Формально эти расчеты могут производитьс с большой точностью. Однако в связи с тем, что действительная пориста структура углей значительно сложнее принятой модели, такой подхо следует рассматривать в качестве условного метода описания пористо структуры реальных сорбентов через эквивалентные или модельны сорбенты.

Решение этого вопроса заключается не столько в дальнейшей детали ровке самих методов расчета, сколько в обосновании физического смысл самого образа эквивалентного модельного сорбента на основании опыто с различными парами и опытов по вдавливанию ртути. Методы капилляр ной конденсации паров и вдавливания ртути, строго говоря, не являются вполне независимыми, как основанные на явлениях капиллярности Однако они характеризуются рядом отличий в последовательности запол нения пор. Так, при капиллярной конденсации последовательно заполняют ся ожиженным паром все более и более крупные поры; при вдавливании ртут вначале заполняются наиболее крупные и потом все более и более мелки поры. Далее, вычисления по опытам вдавливания ртути не связан с введением поправок на толщины и объемы адсорбционных слоев. Таки образом весьма желательно сопоставить результаты обоих методов.

Статистическая обработка электронно-микроскопических данны естественно не позволяет находить со сколь-либо существенной точность распределения объема пор сорбентов по их размерам. Однако электронно микроскопические наблюдения дают ценную информацию о форме и ра мерах пор. Их результаты могут служить важным дополнением в обосно вании физического смысла образа эквивалентного модельного сорбента

В настоящем исследовании сделана попытка более детального исслед вания структуры переходных пор ряда типичных образцов углей с разви той переходной пористостью с применением методов капиллярной конде сации различных паров, вдавливания ртути и электронной микроскопи

Экспериментальная часть

1. Объектами исследования служили пять образцов активных углей с силь развитой переходной пористостью. Четыре из них были получены в лабораторных у ловиях (АУ-10 — АУ-13), а пятый (АУ-14) являлся промышленным образцом. АУ-10 АУ-12 представляли собой гранулированные угли на основе растительного сырья древесной смолы, активированные углекислым газом при 950° до различных обгаро АУ-13 — активный уголь из сахарозы, полученный по хлоркальциевому метод АУ-14 — активный уголь марки F предприятия Leuna (ГДР). Несколько более д тальные сведения об образцах углей содержатся в работе [10].

Адсорбционные свойства упомянутых образцов углей и элементы их пористо структуры были весьма детально ранее изучены [10].

В табл. 1 приведены данные об объемах микро- и переходных пор акти ных углей по опытам сорбции паров азота при —195° и бензола при 20 Через $W_0^{и}$ обозначены предельные объемы адсорбционного пространств

Объемы микро- и переходных пор активных углей, *см*³/*г*

Угли АУ-	Бензол				Азот			
	$W_0^{и}$	$v_{ми}^{и}$	$v_{п}^{и}$	v_s	$W_0^{и}$	$v_{ми}^{и}$	$v_{п}^{и}$	v_s
10	0,150	0,149	0,406	0,555	0,170	0,171	0,325	0,496
11	0,175	0,175	0,482	0,657	0,188	0,193	0,442	0,635
12	0,180	0,182	0,741	0,923	0,198	0,202	0,643	0,845
13	0,142	0,143	0,723	0,866	0,175	0,173	0,687	0,860
14	0,128	0,125	0,756	0,888	0,141	0,132	0,655	0,787

представляющие собой константы уравнения изотермы адсорбции для экспериментальных изотерм, исправленных на адсорбцию в переходных порах [10]. Эти величины практически совпадают с исправленными объемами микропор $v_{ми}^{и}$, вычисленными по величинам адсорбции для точек начала гистерезиса [10]. Через v_s обозначены предельные сорбционные объемы для $p/p_s = 1$. Исправленные объемы переходных пор $v_{п}^{и}$ были вычислены по формуле:

$$v_{п}^{и} = v_s - v_{ми}^{и}. \qquad (1)$$

Микропоры изученных активных углей * весьма малы по размерам, о чем можно судить по низким значениям константы B уравнения изотермы адсорбции, заключающимся в пределах от $0{,}325 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}531 \cdot 10^{-6}$ [10]. Поэтому разности величин $W_0^{и}$ или соответственно $v_{ми}^{и}$ выражают объемы микропор, доступные для молекул азота и не доступные для более крупных молекул бензола [4, 10]. Эти разности являются количественной характеристикой эффекта ультрапористости активных углей.

По данным таблицы для всех образцов углей объемы переходных пор несколько раз превышают объемы микропор. Предельные сорбционные объемы активных углей v_s по бензолу несколько больше, чем по азоту. Позднее мы вернемся к обсуждению причин этого различия. В результате объемы пор активных углей, вычисленные по опытам с бензолом, на 0,036—0,101 для разных образцов больше определенных из опытов с азотом.

2. В качестве адсорбируемых веществ в парообразном состоянии были выбраны азот и бензол, являющиеся стандартными веществами при характеристике адсорбционных свойств активных углей и анализе их пористой структуры. Для исследования изотерм сорбции и десорбции паров азота при —195° и бензола при 20° служила прецизионная адсорбционная установка, основанная на методе кварцевых сорбционных весов и детально описанная ранее [11]. Для полного исключения влияния неоднородности активных углей опыты ставились с одними и теми же навесками для каждого образца угля, составлявшими около 100 *мг*. Предварительное вакуирование углей производилось при 450° до достижения вакуума, близкого к $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. При измерениях тщательно контролировалось достижение состояния сорбционного равновесия.

В качестве примеров на рис. 1—3 изображены изотермы сорбции и десорбции паров бензола и азота для типичных образцов исследованных активных углей. Для удобства сравнения изотерм на осях ординат графиков отложены сорбционные объемы:

$$V = av, \qquad (2)$$

* Изотермы, исправленные на адсорбцию в переходных порах, относятся к первому структурному типу [10].

где a — величины сорбции в *ммоль/г*, а v — объемы миллимоля ожижен ных паров при температурах опытов (для бензола $v = 0{,}0888$ *см³/ммоль* и азота $v = 0{,}0347$ *см³/ммоль*).

Все полученные изотермы сорбции имеют S-образную форму. Началь ные обратимые и резко поднимающиеся участки кривых отвечают адсорб ционному процессу. В области не обратимой капиллярной конденса ции сорбционные и десорбционны ветви изотерм не совпадают и обра зуют характерные гистерезисны петли. Заполнение основного объе ма переходных пор углей приво дит к постепенному вначале (АУ-1 и АУ-14) или более резкому подъе му (АУ-13) сорбционных и десорб ционных ветвей изотерм. В случа АУ-13 и АУ-14 сорбционные ветв асимптотически приближаются оси ординат при $p/p_s = 1$. Во все случаях (в особенности для бензо ла) (на рис. 3) при относитель ных давлениях, весьма близких единице, наблюдается почти вер тикальный подъем сорбционных ветвей. В этой области измерения дав лений не могут быть особо точными, и поэтому, судя по графикам изотерм нельзя приписать существенных различий предельным сорбционным объе мам углей по азоту и бензолу.

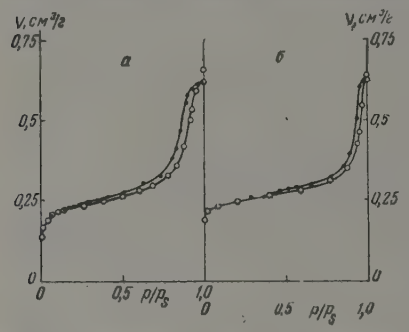


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров: *а* — бензола при 20° и *б* — азота при —195° для АУ-11

Для всех изученных углей точкам начала гистерезиса в соответстви с результатами предыдущих исследований [4] отвечают для каждого пар

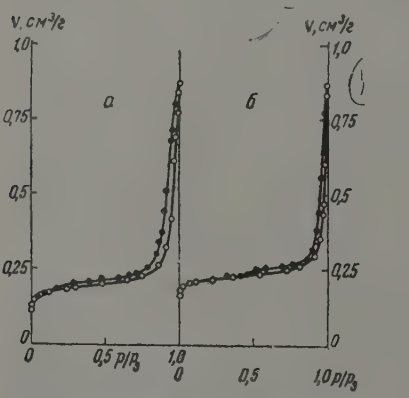


Рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции паров: *а* — бензола при 20° и *б* — азота при —195° для АУ-13

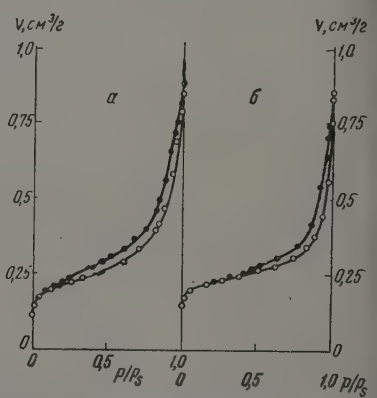


Рис. 3. Изотермы сорбции и десорбци паров: *а* — бензола при 20° и *б* — азо та при —195° для АУ-14

в пределах ошибок опытов одинаковые равновесные давления: $(p/p_s)_0 =$ $= 0{,}175$ для бензола при 20° и $(p/p_s)_0 = 0{,}45$ для азота при —195°. Вы численные по этим давлениям по уравнению Кельвина при условии пол ного смачивания радиусы кривизны $r_к$ менисков жидкости составляют для бензола $r_к = 12{,}1$ Å и азота $r_к = 11{,}9$ Å [4]. Таким образом началу не обратимой капиллярной конденсации паров бензола и азота, т. е. точкам начала гистерезиса на изотермах сорбции, отвечают практически одина

ковые радиусы свободного пространства между адсорбционными пленками в порах активных углей. Эффективные радиусы пор r эквивалентных модельных сорбентов для начала необратимой капиллярной конденсации будут составлять:

$$r = r_к + l, \tag{3}$$

где l — толщины адсорбционных слоев. Для бензола $l = 3{,}7$ Å и азота $l = 5{,}2$ Å [4]. Согласно формуле (3) получаем следующие значения эффективных радиусов r: для бензола $r = 15{,}8$ Å и азота $r = 17{,}3$ Å. Следовательно, точкам начала гистерезиса изотерм сорбции паров бензола и азота отвечают несколько отличные эффективные радиусы пор эквивалентных модельных сорбентов и поэтому также не вполне одинаковые объемы пор, заполненные ожиженными парами бензола и соответственно азота в результате адсорбции и капиллярной конденсации.

3. Для исследования пористой структуры активных углей по методу вдавливания ртути были применены поромер низкого давления (0,08—1,4 *кг/см*²) и поромер высокого давления (1,4—1600 *кг/см*²). Поромер низкого давления был разработан в нашей лаборатории и позволял производить измерения в интервале эффективных радиусов пор от $1 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^4$ Å [9]. В качестве поромера высокого давления служил реконструированный и механизированный прибор типа ПА-4 [8], рассчитанный на измерения в интервале эффективных радиусов пор от $5 \cdot 10^4$ до 40 Å. Измерительная часть обоих приборов — дилатометр с навеской активного угля ~1 *г* — была одной и той же в обоих поромерах. Иначе говоря, по завершении опытов на поромере низкого давления дилатометр вынимался и помещался в бомбу поромера высокого давления, и исследование продолжалось с той же самой навеской угля. Устройство дилатометра и подготовка его к проведению опытов описаны ранее [9].

Вычисление эффективных радиусов пор производилось по формуле:

$$r = -\frac{2\sigma \cos \vartheta}{p} = \frac{77070}{p} \text{ Å}, \tag{4}$$

где для поверхностного натяжения ртути при 20° принято значение $\sigma = 480$ *дин/см* и угла смачивания $\vartheta = 142°$; давление p выражено в *кг/см*².

На рис. 4 приведены дифференциальные порограммы для типичных образцов углей, выражающие распределение объемов пор по логарифмам эффективных радиусов. Стрелками на графиках показан переход от поромера низкого давления к поромеру высокого давления. На порограмме для АУ-10 ярко выражено бимодальное распределение. Левая часть кривой с максимумом при $r = 100$ Å выражает распределение объема переходных пор, а правая часть кривой также с максимумом при $r = 5000$ Å передает распределение объема макропор угля. Порограммы для образцов углей того же типа АУ-11 и АУ-12, но с бо́льшими обгарами вполне аналогичны по форме. Отличие заключается только в увеличении площадей под частями кривых с максимумами в связи с возрастанием объемов как переходных, так и макропор и в смещении положения максимумов кривых распределения объема переходных пор от 100 до 150 Å при переходе от АУ-10 к АУ-12.

На порограмме для АУ-13 также хорошо выражено распределение объема переходных пор с максимумом кривой при $r = 170$ Å. Однако кривая распределения для макропор характеризуется двумя максимумами, один из которых близок к $r = 8 \cdot 10^5$ Å, т. е. к пределу возможности измерения для поромера низкого давления. Для АУ-10 и АУ-13 границы между переходными и макропорами, отвечающие минимумам кривых, лежат в интервале эффективных радиусов пор от 800 до 1600 Å. На порограмме для АУ-14 хорошо выражена переходная пористость с максимумом кривой

при $r = 160$ Å. Объем макропор в этом угле слабо развит и представлен ниспадающей ветвью кривой распределения объема переходных пор, переходящей в область размеров макропор без видимой границы между этими разновидностями пор.

4. Электронно-микроскопическое исследование пористой структуры активных углей производилось по методу двухступенчатых углеродных

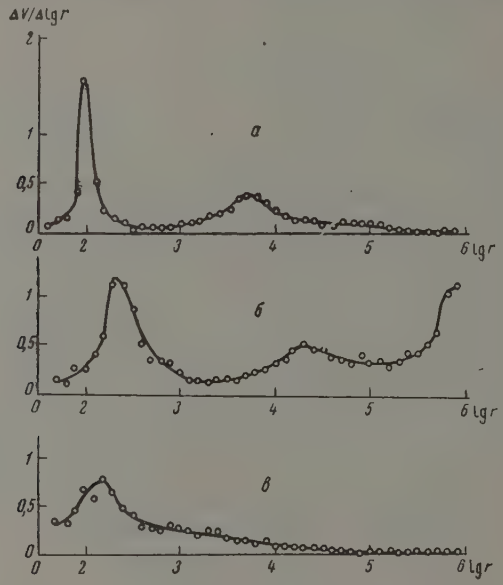


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для: *а* — АУ-10; *б* — АУ-13 и *в* — АУ-14, полученные по методу вдавливания ртути

реплик [12]. В этом методе с первого коллодиевого отпечатка получалась предварительно оттененная платиной углеродная реплика. Фотографирование производилось на электронном микроскопе УЭМ-100 при электронном увеличении 10 500. Разрешающая способность микроскопа составляла 30 Å.

Более детально были изучены образцы АУ-10 — АУ-12. В качестве примера на рис. 5 приведена микрофотография для АУ-10. Активные угли этого типа обладают ярко выраженной на микрофотографиях бидисперсной структурой. Наряду со сравнительно крупными порами с линейными размерами порядка 1000 Å, относящимися к разновидности макропор, на микрофотографиях хорошо видны более мелкие сотообразные поры, расположенные в стенках между макропорами. Размеры этих пор имеют порядок 100 Å, и, следовательно, они являются типичными переходными порами.

Анализ стереоскопических микрофотографий позволил установить, что макропоры в активных углях АУ-10 — АУ-12 представляют собой пустоты сферической или близкой к ней формы, соединяющиеся друг с другом более узкими переходами вследствие отсутствия стенок в местах их соприкосновения. Этот вывод находится в соответствии с микрофотографией рис. 5, на которой фактически представлена проекция этой структуры на плоскость.

Рассмотрение при больших увеличениях отдельных участков стенок, разделяющих макропоры, позволило составить представление о переходной пористости активных углей рассматриваемого типа. Она напоминает структуры пены: тонкие стенки разделяют полости, имеющие в сечении форму сферы или многоугольника. Далее можно было заметить, что в некоторых местах, по-видимому, стенки между соседними порами полностью или частично отсутствуют. Таким образом макро- и переходные поры в рассматриваемых активных углях хотя и различаются по размерам, но обладают общими чертами структуры. На основании электронно-микроскопических данных поры этих разновидностей, вероятно, представляют собой шарообразные полости, соединенные более узкими, чем их диаметры, переходами или горлами в сложные разветвленные системы. Такая форма пор объясняет удерживание углями основного количества вдавленной ртути после снятия давления.

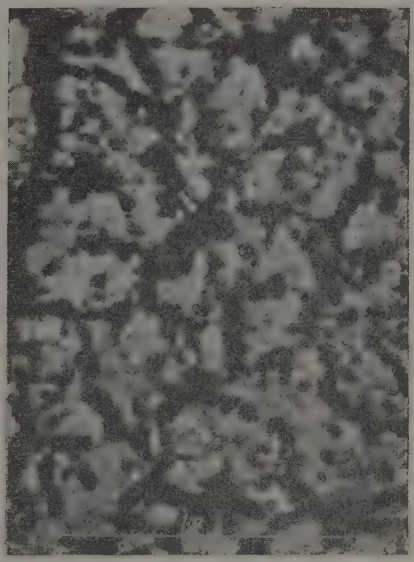


Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография углеродной реплики с поверхности АУ-10. Увеличение 60 000

Статистическая обработка электронно-микроскопических фотографий переходных пор при больших оптических увеличениях (проекций изображений негативов) позволила получить для углей рассматриваемого типа кривые распределения числа пор, по которым рассчитывались кривые распределения объема пор по их размерам. Эти кривые характеризовались максимумами, позволившими оценить радиусы наиболее часто встречающихся переходных пор. Результаты этой оценки следующие: для АУ-10, $r = 70$ Å, АУ-11, $r = 90$ Å и АУ-12, $r = 110$ Å.

Структура переходных пор для АУ-13 в общем оказалась аналогичной рассмотренной для углей АУ-10 — АУ-12. Однако наблюдение макропор оказалось затруднительным из-за более крупных размеров преобладающих пор этой разновидности. Для АУ-14 на микрофотографиях не получено видимой бидисперсной структуры пор.

Обсуждение результатов

Полученные результаты исследований позволяют провести количественное сопоставление кривых распределения объема переходных пор изученных образцов активных углей на основании данных по сорбции различных паров и опытов по вдавливанию ртути. Существенное значение имеет выбор рационального способа сопоставления результатов вычислений по опытам сорбции паров и вдавливания ртути. Для того чтобы избежать большого произвола при графическом дифференцировании с целью построения дифференциальных кривых распределения, мы остановились на способе сопоставления интегральных кривых распределения объемов пор по эффективным радиусам.

Для вычисления интегральных кривых распределения объемов переходных пор на основании десорбционных ветвей изотерм сорбции паров

бензола и азота в интервале относительных давлений от соответствующих точкам начала гистерезиса $(p/p_s)_0 = 0{,}175$ для бензола при 20° и $(p/p_s)_0 = 0{,}45$ для азота при —195° до 1, мы воспользовались вторым вариантом нашего метода [5]. Поправки на объемы и толщины адсорбционных слоев вводились на основании экспериментальных изотерм адсорбции паров бензола и азота на образцах непористой канальной сажи, предварительно прокаленных в вакууме при 950° [10]. Удельные поверхности этих образцов были определены с возможной тщательностью.

В результате вычислений были получены для каждого интервала эффективных радиусов соответствующие им объемы ΔV переходных пор активного угля. Так как эти вычисления распространялись до точек начала гистерезиса, т. е. до эффективного радиуса $r_Б = 15{,}8$ Å в опытах с бензолом и $r_А = 17{,}3$ Å в опытах с азотом, то, начиная с этих радиусов, и исчислялись объемы переходных пор. Для построения интегральных кривых распределения $\Sigma\Delta V$ выражались как функции эффективных радиусов, отвечающих верхним интервалам приращений ΔV. Так как началу исчисления объемов переходных пор по данным опытов с бензолом и азотом для каждого образца активного угла отвечали различные эффективные радиусы пор, причем $r_А > r_Б$, то для $\Sigma\Delta V$ из опытов с азотом было необходимо вводить поправки Δ_2, которые выражали объемы переходных пор углей, соответствующие интервалу эффективных радиусов от $r_Б$ до $r_А$ [10]. Величины этих поправок прибавлялись к $\Sigma\Delta V$, вычисленным из опытов с азотом; их значения приведены в работе [10].

Обработка опытных данных по методу вдавливания ртути также приводила к значениям эффективных радиусов пор, соответствующих измеренным экспериментально приращениям объемов заполненных пор ΔV. Для построения интегральных кривых распределения объема пор производилось суммирование объемов ΔV в направлении перехода от более мелких пор к крупным. Так как в порометрических опытах мы достигали заполнения ртутью переходных пор с эффективными радиусами $r_Р = 35$—40 Å в различных опытах, то к $\Sigma\Delta V$ прибавлялся объем пор V^0, соответствующий интервалу радиусов от $r_Б = 15{,}8$ Å до $r_Р = 35$—40 Å. Величины $\Sigma\Delta V + V^0$ выражались графически в зависимости от эффективных радиусов, отвечающих верхним границам объемов ΔV.

На рис. 6—8 приведены обозначенные различными значками интегральные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для типичных образцов активных углей. Во всех случаях наблюдается вполне удовлетворительное совпадение интегральных кривых, вычисленных из опытов с бензолом и опытов по вдавливанию ртути; интегральные кривые, соответствующие опытам с азотом, расположены заметно выше, в особенности для АУ-10 — АУ-12.

Расхождение интегральных кривых, отвечающих опытам с бензолом и азотом, нельзя объяснить за счет различия в величинах смачивания соответствующими жидкостями стенок пор, так как это привело бы к пропорциональному изменению величин эффективных радиусов во всем изученном интервале их величин. Судя по рис. 6—8, соответствие между интегральными кривыми для опытов с азотом и бензолом стало бы достаточно удовлетворительным в основном интервале эффективных радиусов пор, если бы величины $\Sigma\Delta V$, найденные из опытов с азотом, были уменьшены на одну и ту же величину (0,014—0,018 *см*³/*г* для исследованных активных углей). Практически это мы получили бы путем совмещения начала всех интегральных кривых не при $r = 15{,}8$ Å, а при $r = 35$—40 Å, включая и кривую распределения, вычисленную из опытов по вдавливанию ртути.

Отмеченное расхождение интегральных кривых, отвечающих опытам с бензолом и азотом, нельзя отнести за счет ошибок опытов или неточности их вычисления по десорбционным ветвям соответствующих изотерм по второму варианту нашего метода [5], так как его результаты практически совпадают с более сложным, с точки зрения техники вычислений, методом [13], что показано в работе [6]. Рис. 6—8 наглядно показывают, что излишнее прецизирование методов структурных вычислений на основании сорбционных измерений не имеет особого физического смысла.

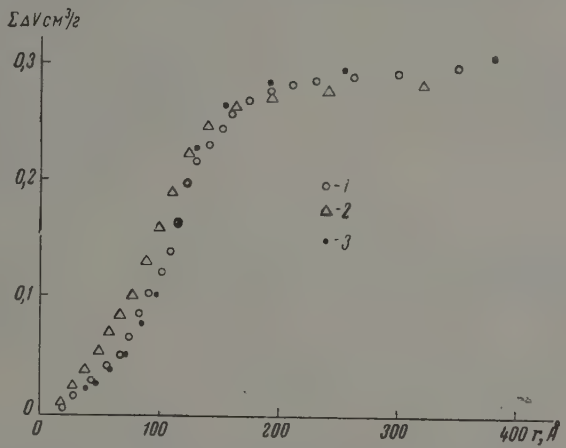


Рис. 6. Интегральные кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для АУ-10, вычисленные по опытам: *1* — сорбции паров бензола; *2* — сорбции паров азота и *3* — вдавливания ртути

Результаты электронно-микроскопических исследований качественно и полуколичественно подтверждают выводы сорбционных и порометрических измерений. Они свидетельствуют о ярко выраженном полимодальном распределении объемов пор по размерам для АУ-10 — АУ-13, т. е. о практическом отсутствии пор промежуточных размеров в областях минимумов кривых распределений рис. 4 (при $\lg r \sim 3$). В соответствии с порометрическими данными такой картины не наблюдается для АУ-14. Оцененные по микрофотографиям электронно-микроскопические радиусы переходных пор для максимумов дифференциальных объемов пор находятся в хорошем качественном соответствии с данными сорбционных и порометрических измерений. Так, для серии углей АУ-10 — АУ-12 мы имеем (в скобках эффективные радиусы пор по опытам сорбции паров бензола и вдавливания ртути): для АУ-10, $r = 70$ Å (100 Å), АУ-11 $r = 90$ Å (125 Å) и АУ-12 $r = 110$ Å (150 Å). Для АУ-13 и АУ-14 получено худшее соответствие и расхождения достигали 100%.

В целом проведенное исследование в известном приближении подтверждает физический смысл и возможность количественного описания пористой структуры реальных сорбентов через соответствующие им эквивалентные модельные сорбенты с геометрически более простой пористой структурой.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Б. П. Берингу и В. В. Серпинскому за интерес к работе.

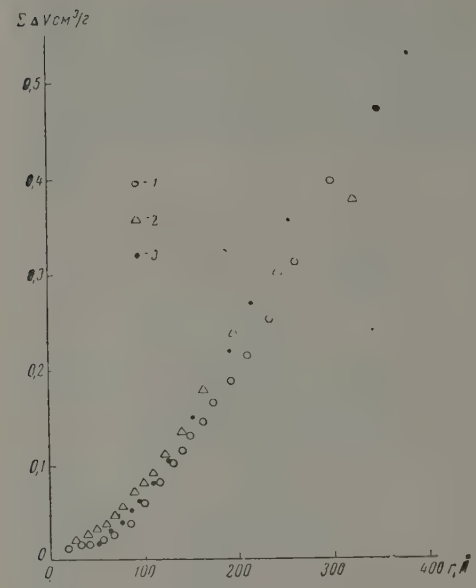


Рис. 7. Интегральные кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для АУ-13, вычисленные по опытам: *1* — сорбции паров бензола; *2* — сорбции паров азота и *3* — вдавливания ртути

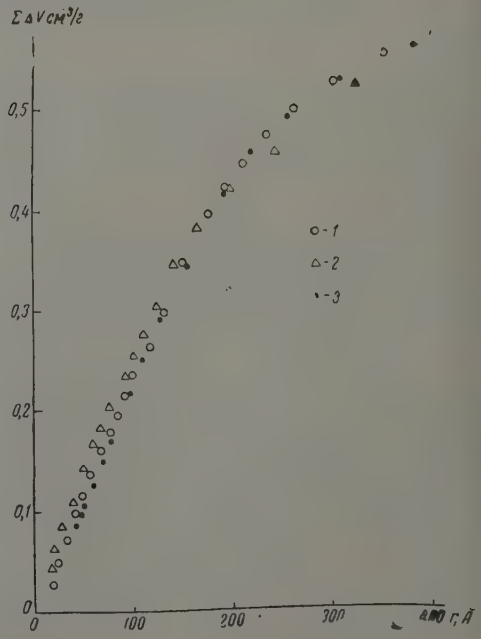


Рис. 8. Интегральные кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для АУ-14, вычисленные по опытам: *1* — сорбции паров бензола; *2* — сорбции паров азота и *3* — вдавливания ртути

Выводы

1. Проведено детальное исследование пористой структуры активных глей с развитой переходной пористостью путем применения различных етодов: сорбции паров бензола и азота, вдавливания ртути и электронной икроскопии.

2. Интегральные кривые распределения объема переходных пор активых углей по эффективным радиусам, вычисленные из опытов сорбции аров бензола и вдавливания ртути, вполне удовлетворительно совпадают. Несколько худшее количественное соответствие показывают интегральные ривые, найденные из опытов с азотом.

3. Электронно-микроскопические наблюдения качественно подтверждают результаты сорбционных и порометрических измерений.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Успехи химии, 24, 3, 1955.
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии, 23, 1129, 1949.
3. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 3, 392, 1957.
4. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 5, 535, 1958.
5. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 30, 1652, 1956.
6. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Ж. физ. химии, 30, 1840, 1956.
7. В. М. Лукьянович и Л. В. Радушкевич, Докл. АН СССР, 91, 585, 1953.
8. Т. Г. Плаченов, Ж. прикл. химии, 28, 245, 1955.
9. М. М. Дубинин, А. И. Сарахов и Г. А. Рябиков, Ж. физ. химии, 32, 1404, 1958.
10. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. № 10, 1705, 1959.
11. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Сарахов и В. В. Серпинский, Ж. физ. химии, 31, 712, 1957.
12. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии, 32, 1922, 1958.
13. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 37, 373, 1951.

INVESTIGATION OF THE POROUS STRUCTURE OF SOLIDS BY SORPTION METHODS

V. THE APPLICATION OF VARIOUS METHODS IN STUDIES OF THE STRUCTURE OF INTERMEDIATE AND MACROPORES OF ACTIVATED CARBONS

M. M. Dubinin, M. M. Vyshnyakova, E. G. Zhukovskaya, E. A. Leont'ev, V. M. Lukyanovich and *A. I. Sarakhov* (*Moscow*)

Summary

A detailed investigation has been carried out of the porous structure of activated arbons of developed intermediate porosity using different methods, namely, sorption of enzene and nitrogen vapors, pressing in of mercury and electron microscopy. Integral istribution curves of the intermediate pores of activated carbons with respect to their ffective radii, calculated from experiments on the sorption of benzene vapors and on the ressing in of mercury, coincide quite satisfactorily. Somewhat less good is the quantitative agreement with the integral curves based on the nitrogen experiments. Electron icroscopic observations qualitatively confirmed the results of sorption and porimetric easurements.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИ-*н*-БУТИЛСУЛЬФИДА НА α-Fe

А. А. Баландин, А. И. Кукина и Э. А. Малахова

В промышленности при обессеривании нефтей часто применяют контактные массы, приготовленные из болотной руды или отходов алюминиевого производства, содержащих значительные количества железа. Было интересно исследовать восстановленное α-Fe в целях выяснения механизма превращений сераорганических соединений.

Как известно, кубическое объемно-центрированное железо при повышенных температурах с углеродом образует низкотемпературные карбиды [1—4] Fe_2C, Fe_3C (структуры внедрения), с фосфором FeP_2 (структуры типа марказита [5]), с серой дает соединения разнообразного состава FeS_{1+x} (структуры вычитания). Фазам FeS_{1+x}, где $0 \leqslant x \leqslant 1$, приписывают формулы от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$, структуры которых устойчивы в пределах от 50 до 55,5 ат.% серы. Магнитные свойства FeS_{1+x} — пирротинов очень чувствительны к изменению количества серы и углерода [6—10] и могут быть охарактеризованы по изменению магнитной восприимчивости. В согласии с работами [11—15] мы имели основания предположить возможность образования сульфидов железа при разложении ди-*н*-бутилсульфида в присутствии α-Fe. Поэтому данная работа была задумана как комплексное исследование с применением кинетики, термомагнитографии, рентгенографии и химического анализа, в котором на примере модельной каталитической реакции можно было бы подойти к выяснению механизма обессеривания на контактах, содержащих восстановленное железо.

Экспериментальная часть

Изучение каталитических и термических превращений ди-*н*-бутилсульфида и *н*-бутилмеркаптана проводилось проточным методом на установке, применяемой в нашей лаборатории. В каталитическую кварцевую трубку, снабженную вставным реактором, который мог быть вынут через выходное отверстие, во время реакции герметически закрытое, автоматически поступало вещество с заданной скоростью. Для обогрева трубки использовалась печь, терморегуляция которой позволяет поддерживать температуру ±1 по длине печи в 10 *см*. Азот и электролитический водород пропускались через восстановленную медь при 400° для очистки от следов кислорода и колонки с $CaCl_2$, P_2O_5 для осушки. Газовые продукты поступали в ловушки с 20%-ным ацетатом кадмия для поглощения сероводорода, собирались в газометры с постоянным уровнем и анализировались в приборе ВТИ. В некоторых случаях проводилась контрольная низкотемпературная ректификация газов на аппарате ЦИАТИМ 51-У. Пирофорное α-железо было получено восстановлением оксалата железа электролитическим водородом (3,5 *л/час* 20 *мл*) при медленном поднятии температуры печи до 450° в течение 6 час.

Полученное железо было пирофорно, самопроизвольно загоралось на воздухе. Для контроля применялся метод термографии [16] и рентгеновский анализ.

Синтез ди-*н*-бутилсульфида был осуществлен по методу Грабовского и Зайцева [17]. Использовался $(C_4H_9)_2S$: т. кип. 68,5° (13 *мм*); 68,0° (12,5 *мм*); $n_D^{20°}$ 1,4531; $d_4^{20°}$ 0,8384. Литературные данные [18]: т. кип. 64,4 (10 *мм*); 80,5 (20 *мм*); $n_D^{20°}$ 1,4530; $d_4^{20°}$ 0,839. *н*-Бутилмеркаптан синтезировался по Майлю и Мюрату [19]: т. кип. 96—97,0° (750 *мм*); $n_D^{20°}$ 1,4430; $d_4^{25°}$ 0,8472. Литературные данные: т. кип. 97—8° (760 *мм*); $n_D^{20°}$ 1,4431; $d_4^{25°}$ 0,837.

Каталитическое разложение ди-*н*-бутилсульфида. Было установлено, что сульфид термически разлагается выше 400°.

Кинетика каталитического разложения сульфида изучалась при 300—400°. Использовалось 8 *мл* восстановленного α-Fe, слоем 6,5 *см* при

Таблица 1

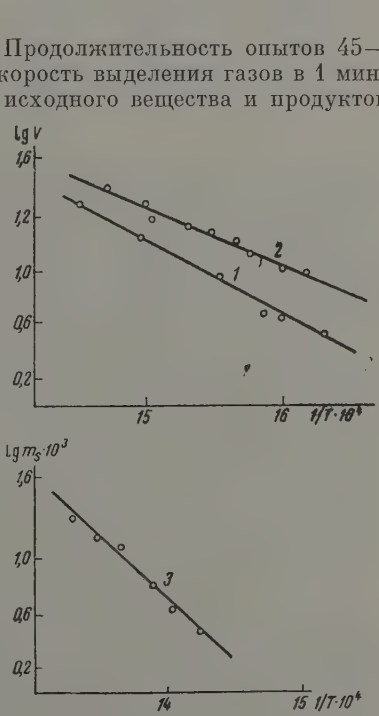
Разложение ди-*н*-бутилсульфида в присутствии α-Fe

(Условия опыта: 8 *мл* катализатора, слой 6,5 *см*; скорость подачи вещества 0,18 *мл/мин*; ε = 12,7 *ккал/моль*)

t, ° C	V, *мл/мин*	Газовый анализ			C_nH_{2n}	$n_D^{20°}$
		C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}		
346	11,1	53,4	35,0	11,6	5,9	1,4539
352	12,2	53,5	38,5	8,0	6,5	1,4540
357	12,7	54,0	28,7	17,3	6,9	1,4535
370	18,9	53,3	36,7	10,0	9,6	1,4542
370	19,5	54,1	36,4	9,5	10,5	1,4538
395	24,0	56,0	35,2	8,8	13,5	1,4536
415	26,9	66,3	25,7	8,0	17,9	1,4536

корости подачи вещества 0,18 *мл/мин*. Продолжительность опытов 45—0 мин. Для расчетов бралась средняя скорость выделения газов в 1 мин. с 15—30 мин. опыта). Для вытеснения исходного вещества и продуктов го разложения из зоны реакции пропускался азот (2,5 *л*) и катализатор регенерировался водородом (3 *л/час*) при температуре, на 50° превышающей температуру опыта. При этом наблюдалось выделение H_2S.

Газовый анализ (табл. 1) показал, что разложение сульфида сопровождается образованием непредельных, предельных углеводородов (до 17%) водорода. Образование H_2S наблюдается при длительном контакте, когда



ис. 1. Зависимость lg ν по $1/T \cdot 10^4$: *1* — аталитическое разложение $(C_4H_9)_2S$ на α-Fe, = 12,7 *ккал/моль*; *2* — деструктивное гидирование $(C_4H_9)_2S$ на α-Fe, ε = 10,0 *ккал/моль*; —гидрирование $(C_4H_9)_2S$ на сулифидированном α-Fe, ε = 19,7 *ккал/моль*

ктивность катализатора резко снижается и разложение сульфида мало. Показатель катализата не изменяется: разложение сульфида не сопровождается образованием других сераорганических веществ.

На рис. 1 показана зависимость lg ν по $1/T \cdot 10^4$, откуда рассчитана — кажущаяся энергия активации, равная 12,7 *ккал/моль*.

Отсутствие сероводорода в газовых продуктах реакции показывает что при разложении сульфида сера фиксируется катализатором. Накопле ние ее на α-Fe ведет к постепенному его отравлению. Однако активност его сохраняется постоянной при условии регенерации водородом между опытами.

И. Н. Тиц [21] и другие авторы [22] отмечают, что первой стадией разложения сульфидов является образование меркаптанов. Поскольку меркаптан обнаружен не был, интересно было проверить его разложение в присутствии α-Fe. Оказалось, что термически он менее устойчив, чем сульфид. В присутствии α-Fe уже при 200° наблюдается выделение газовых продуктов, состоящих из C_nH_{2n} и большого количества C_nH_{2n+2} и H_2. Скорость выделения газов составляла 12, 16 и 33 *мл/мин* при 200, 230 и 270° (соответственно), т. е. при этих температурах процент разложения меркаптана совпадал с процентом разложения сульфида при 300—400°. В зависимости от условий опыта и температуры меркаптаны могут разлагаться или с образованием сульфида, или алкенов. Наличие в газовых продуктах непредельных углеводородов показывает, что разложение идет по второму типу. Меркаптан значительно сильнее отравляет катализатор, чем сульфид: определение кажущейся энергии активации обессеривания меркаптана затруднено.

Таблица 2

Гидрирование ди-*н*-бутилсульфида на α-Fe

(условия опыта: 8 *мл* катализатора слой 6,5 *см*; скорость подачи вещества 0,18 *мл/мин*; H_2 1,5 *л/час*; ε = 10,0 *ккал/моль*)

t, ° C	V, *мл/мин*	$m_s \cdot 10^3$
315	6,4	2,67
342	9,7	3,04
350	10,2	8,74
357	11,2	8,39
365	12,6	7,03
373	13,6	5,80
380	14,2	6,12
392	17,3	8,34
395	14,97	12,72
405	20,1	12,15

Гидрирование ди-*н*-бутилсульфида в присутствии α-Fe было проведено на 8 *мл* катализатора по длине слоя 6,5 *см* электролитическим водородом из газометра с постоянным уровнем со скоростью 30 *мл/мин*. Опыты проводились при 300—400° с регенерацией катализатора водородом.

Кинетические данные сведены в табл. 1, 2. В столбце m_s приведено количество серы, образующееся при разложении сульфида в виде CdS и определенное йодометрически. Оказалось, что рассчитать кажущуюся энергию активации по m_s не удается, так как наблюдается значительный разброс точек на прямой. Поэтому для расчета ε было использовано значение lg ν по $1/T \cdot 10^4$, где ν — процент превращения, рассчитанный по C_nH_{2n}; ε = 10,0 *ккал/моль*.

Для установления точного состава газов была проведена низкотемпературная ректификация на аппарате ЦИАТИМ 51-V. Анализ показал следующее:

Фракция от опыта при	Количество газа, *мл*				Итого
	C_1	C_2	C_3	C_4	
350°	150	50	80	220	500 *мл*
405°	200	80	—	425	705 »

Анализ узких фракций (C_2, C_4) на ВТИ показал наличие бутилена до 90%. Процент разложения, рассчитанный на пропущенный сульфид, достигает 37—40% при 405°.

Общеизвестно, что сернистые катализаторы типа MoS, WS_2, CoS и другие проводят обессеривание нефтей, поэтому было интересно выяснить, способно ли α-Fe, содержащее значительные количества серы и полностью потерявшее активность при 300—400°, проводить разложение сульфида в других температурных интервалах? Для этого проводилось разложение меркаптана при 270° в течение 2,5 час. на 8,5 *г* восстановленного α-Fe для образования FeS_{1+x}. Было проверено, что «отравленный» таким образом катализатор проводит гидрогенолиз ди-*н*-бутилсульфида при 430—480°.

Таблица 3

Разложение ди-*н*-бутилсульфида на сульфированном α-Fe

(условия опыта: 8 *мл* катализатора, слой 6,5 *см*; скорость подачи вещества 0,18 *мл/мин*; водород 1,5 *л/час*)

Литер. $(C_4H_9)_2S$, $n_D^{20°}$ 1,4531; $\varepsilon = 19{,}7$ *ккал/моль*

t, ° C	V, *мл/мин*	Газовый анализ			% по $m_s \cdot 10^3$	$n_D^{20°}$
		C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}		
430	4,8	35,9	18,6	45,5	5,5	1,4569
440	6,6	36,2	11,3	52,5	6,6	1,4592
460	12,8	37,8	11,8	52,0	11,3	1,4625
460	13,5	30,5	8,5	61,0	12,2	1,4680
460	14,6	31,4	8,6	60,0	11,3	1,4630
470	19,2	48,7	5,4	45,9	12,0	1,4682
480	27,9	46,2	7,2	46,6	13,6	1,4709

В табл. 3 приведены результаты опытов. Следует отметить, что при этих температурах накладывается фактор термического распада вещества. Анализ газа показывает, что количества C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} значительны, а водорода меньше. Как видно из таблицы, показатель преломления катализата изменился. При ректификации катализата выделены: исходный ди-*н*-бутилсульфид и в остатке — смесь полисульфидов. В условиях этой серии опытов наблюдается закономерный ход m_s, который позволяет вычислить по графику (рис. 1) ε, равную 19,7 *ккал/моль*.

Было установлено, что сульфидированное α-Fe гидрирует сульфиды с меньшей скоростью при более высоких температурах, что проявляется в значениях энергии активации. Наличие в газе большого количества предельных углеводородов, а в катализате — полисульфидов, говорит о крекинге вещества с выделением серы.

Можно предположить, что карбидированное α-Fe будет вести себя аналогично сульфидированному. С этой целью восстановленное α-Fe было карбидировано *н*-бутаном при 325° в течение 150 час., а затем на нем было проведено гидрирование ди-*н*-бутилсульфида при 300—380°. Такой контакт был мало активен и через 3 часа полностью отравился.

Таким образом α-Fe является активным обессеривающим агентом; при этом разложение сульфида сопровождается накоплением серы и изменением фазового состава катализатора. Водород частично гидрирует растворенную серу, регенерируя при этом активные центры α-Fe. Сера и внедренный углерод играют роль яда: за контактные превращения ответственны активные центры металла.

Физико-химические исследования катализаторов. Для определения состава катализаторов применялись термомагнитный, рентгеноструктурный и химический анализы.

Термомагнитный анализ проводился на специальной установке, состоящей из микровесов, печи и электромагнита с набором регулировоч-

ных реостатов. Запаянный в кварцевый капилляр образец (весом 0,002—0,02 г), укрепленный при помощи держателя на одном плече коромысла весов, помещался в печь, находящуюся между полюсами электромагнита. Ток в электромагните во время опыта оставался постоянным и регистрировался амперметром М-82. Продолжительность анализа 20—30 мин. Для некоторых образцов снимались кривые охлаждения. Результаты проверялись на воспроизводимость.

Рентгенограммы катализаторов получены по Дебаю — Шерреру (способ порошков) на трубке БСВ-4 с железным анодом ($\lambda_{\alpha\text{-Fe}} = 1{,}934$ Å; $\lambda_{\beta\text{-Fe}} = 1{,}753$) при нагрузке 7 μA, напряжении 25 kV и экспозиции 3—4 часа. Для поглощения β-излучения применялся фильтр из металлического марганца. Образцы вынимались из реактора в ацетоне (для предохранения от окисления) и снимались в смеси с цапон-лаком. Поскольку в работе использовался железный анод, был выполнен пересчет $\sin^2\theta_{\alpha\text{-Fe}}$ в $\sin^2\theta_{\alpha\text{-Co}}$ для сравнения с литературными данными.

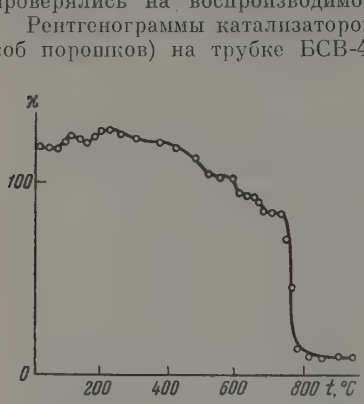


Рис. 2. Термомагнитограмма α-Fe после гидрирования $(C_4H_9)_2S$ при 300—400°

На рис. 2 представлена термомагнитограмма α-Fe, на котором проводилось разложение ди-*н*-бутилсульфида при 300—400°. Как видно из рисунка, кривая изменения удельной намагниченности ϰ с температурой *T* имеет резкий спад намагниченности с точкой перегиба при 770°, равной точке Кюри чистого железа. Небольшие спады намагниченности при 520° и 590° соответствуют наличию в катализаторе сульфида железа (*T*—точка Кюри 600°). Смещение точки Кюри до 520° показывает, что наряду с α-Fe имеется сульфид FeS_{1+x}, где x не превышает 0,003. При нагревании образца до 200° наблюдается слабое увеличение намагниченности и кривая ϰ — *T* имеет в этой области два небольших максимума при 100 и 200°. Небольшой перегиб при 680° связан, по-видимому, с частным окислением образца на воздухе. Определение фазового состава катализатора показало, что он содержал более 80% Fe. Термомагнитная кривая не имеет перегибов, соответствующих карбидам железа.

На рис. 3 показано изменение намагниченности с температурой для катализатора, который был отравлен меркаптаном при 270° и не проводил разложения сульфида (кривая *1*). Как видно из рисунка, кривая имеет максимум при температуре 200°, выше которой наблюдается монотонный спад намагниченности, заканчивающийся при 550°. Кривая охлаждения этого образца (кривая *2*) показывает резкое возрастание намагниченности. При повторном нагревании (кривая *3*) максимум (200°) исчезает. Очевидно, содержание металлического железа в этом образце незначительно, так как на кривой отсутствует для него точка Кюри 770°.

При контактировании этого катализатора с ди-*н*-бутилсульфидом при 430—480° наблюдается дальнейшее накопление серы (рис. 4, кривая *1*). Кривая имеет максимум 200°, после которого намагниченность падает и полностью заканчивается при 280°. Охлаждение образца показывает резкое возрастание намагниченности (рис. 4, кривая *2*).

Полученные нами данные соответствуют системе FeS — S, описанной Мишелем [10], представляющей твердый раствор серы в пирротине.

На приведенных термомагнитограммах не наблюдается точек Кюри низкотемпературных карбидов. Возможно, что при этих температурах налагаются два эффекта: резкое увеличение намагниченности в системе FeS_{1+x} и падение ее для карбида Fe_2C. Если Fe_2C образуется в меньшем

оличестве, чем сульфида, возможно взаимное перекрывание двух эффек-
ов. Поэтому в данной работе вопрос о наличии внедренного углерода
решетку α-Fe с образованием карбидов остается открытым.

В табл. 4 представлены результаты рентгеноструктурного анализа:
глы θ и *I* — интенсивности дифракционных линий FeS_{1+x} по литератур-
ым данным и найденным в нашей работе. Как видно из таблицы, имеется
довлетворительное совпадение $\sin^2 \theta_{\alpha\text{-}Co}$, но количество линий в на-
шем случае меньше [7]. Это согласуется с указанием [7] на то, что при
величении содержания серы более
0 ат.% некоторые линии ослабевают
ли исчезают совсем. Пирит Fe_2S нами
е обнаружен.

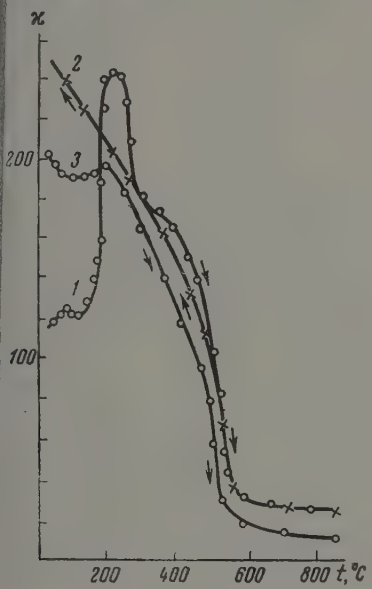


Рис. 3

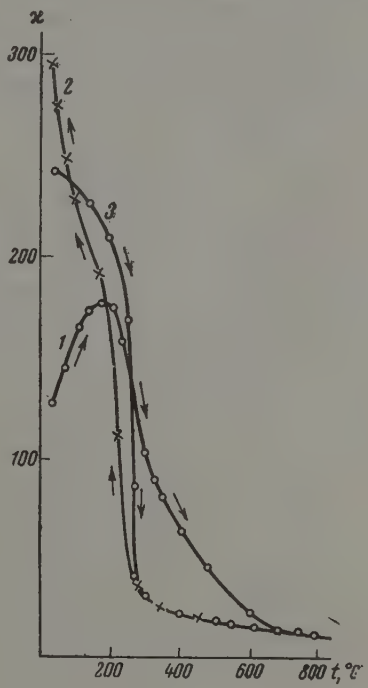


Рис. 4

ис. 3. Изменение намагниченности α-Fe после отравления C_4H_9SH: *1* — кривая нагревания; *2* — кривая охлаждения; *3* — кривая повторного нагревания

ис. 4. Изменение намагниченности α-Fe предварительно отравленного C_4H_9SH 400°, на котором разлагался $(C_4H_9)_2S$ при 450—480°: *1* — кривая нагревания; *2* — кривая охлаждения; *3* — кривая повторного нагревания

Химический анализ отработанных катализаторов проводился низко-
мпературным гидрированием. Гидрирование отработанных контактов
казало, что катализатор содержит различные формы серы. Если при
0° было выделено 0,11 *г* серы из 4 *г* катализатора за 8 час. и серы больше
выделялось, то для полной регенерации его потребовалось еще 100 час.
и 1000° с выделением 1,16 *г* серы.

Обсуждение результатов

В работе изучался механизм обессеривания на примере модельной
акции разложения ди-*н*-бутилсульфида и *н*-бутилмеркаптана в присут-
вии α-Fe.

Установлено, что разложение протекает на 37—40% на пропущенный
льфид. Продуктами разложения являются непредельные, предельные

Таблица 4

Углы θ и *I* — интенсивности дифракционных линий FeS

[7]					В данной работе		
I	θ	*hkl* структура основн.	*hkl* структура сверх	$\sin^2\theta_{\alpha\text{-CO}}$	*I*	θ	$\sin^2\theta_{\alpha\text{-Co}}$
	17°45′	100	110	0,0909	4	17°29′	0,0925
	19°45′	101	112	0,1142	3	19°51′	0,1153
sss	20°48′	—	201	0,1261	2	20°33′	0,1232
sss	24°30′	—	203	0,1720			
ss	24°48′	—	105	0,1759			
	27°18′	—	210	0,2104	1	27°19′	0,2106 Совпадает с α-Fe
	27°42′	—	211	0,2161	5	27°57′	0,2197
	30°54′		213	0,2637	4	30°38′	0,2597
			205				
	31°21′	110	300	0,2707			
sss	33°09′	103	316	0,2990	3	33°06′	0,2982
ss	33°27′	—	214	0,3028			
sss	36°39′	—	215	0,3564	6 (шир.)	36°42′	0,3571
						36°57′	0,3581
s	38°18′	201	222	0,3841	1	38°35′	0,3889
sss	39°00′	—	311	0,3960			
	42°18′	202	224	0,4516	4	42°27′	0,4556 Совпадает с α-Fe
	42°48′	101	118	0,4616			
	46°57′	—	403	0,5370	8 (шир.)	46°50′	0,5314
			315				
	49°00′	203	226	0,5696	1	49°32′	0,5789
	49°18′	—	321	0,5746	1		
	50°12′	—	323				
			405	0,6243	4	52°12′	0,6243
	53°09′	114	308	0,6409			
	53°57′	211	412	0,6537	4 (шир.)	53°58′	0,6540
	55°12′	—	317	0,6743			
	57°27′	—	325	0,7105			
	58°62′	212	414	0,7223	4 (шир.)	58°42′	0,7302
	61°03′	—	407	0,7657	6 (шир.)	61°24′	0,7710
m	63°54′	300	330	0,8065			
	66°21′	213	0012				
			414	0,8393	4 (шир.)	66°37′	0,8387
			420				

углеводороды и водород, т. е. помимо основного процесса обессеривания наблюдается перераспределение водорода и крекинг вещества. Отсутствие в газовых продуктах реакции сероводорода свидетельствует о полной фиксации серы катализатором, который изменяет свой фазовый состав, образуя сульфиды железа FeS_{1+x}. Разложение сульфида не сопровождается образованием других сераорганических соединений.

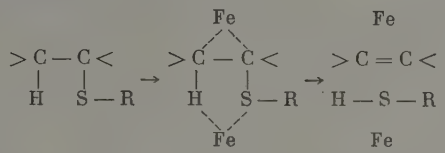
Схема разложения:

$$(C_4H_9)_2S \begin{cases} \rightarrow 2C_4H_8 + [H_2S] \rightarrow 2C_4H_8 + H_2 + S\,(Fe), \\ \rightarrow C_4H_8 + C_4H_{10} + S\,(Fe), \\ \rightarrow C,\ CH_4,\ H_2,\ \text{следы}\ C_2,\ C_3. \end{cases}$$

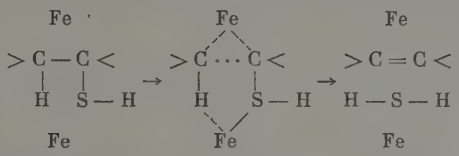
Вследствие малой устойчивости меркаптан в присутствии α-Fe полностью разлагается: уже при 200—270° процент разложения бутилмеркаптана соизмерим с процентом разложения сульфида при 300—400°.

Механизм гидрирования сульфида сопровождается образованием C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}, H_2 и сероводорода, что согласуется с работами Ивановского с сотрудниками [15].

Согласно мультиплетной теории [23] разложение сульфида можно представить следующими схемами:



Особенностью этих мультиплетных комплексов является сильное адсорбционное притяжение атома серы к активным центрам катализатора, вследствие чего меркаптан не десорбируется, а сразу претерпевает дальнейшее превращение:



Сероводород вступает в химическое соединение с катализатором, образуя сульфид железа.

Регенерация катализатора водородом в течение 3 час. после каждого опыта позволяет поддерживать активность катализатора постоянной и использовать кинетические данные для расчета кажущейся энергии активации. Такой контакт со стабильной поверхностью содержит до 80% α-Fe. Для выяснения роли карбидов и сульфидов железа были проведены опыты на сульфидированном и карбидированном катализаторах. Было установлено, что FeS_{1+x} и Fe_2C не способствуют увеличению активности катализатора, а играют роль яда. Кажущаяся энергия активации на сульфидированном катализаторе составляет 19,7 *ккал/моль*, причем разложение сульфида в этом случае идет при более высокой температуре, чем на α-Fe. Потеря каталитической способности в температурном интервале 300—400°, как показал термомагнитный и рентгеновский анализ, связана с переходом α-Fe в FeS_{1+x} с избыточным количеством серы. Разложение на этом контакте идет через стадию регенерации поверхности по схеме:

$$FeS_{1+x} + H_2 \rightarrow Fe + H_2S.$$

При этом в газовых продуктах реакции наблюдаются значительные количества сероводорода и малые количества водорода. Экспериментальный материал о роли карбидов и сульфидов железа при катализе согласуется с работами Ройена с сотрудниками [24, 25].

Для кинетических опытов по разложению сульфида в токе водорода кажущаяся энергия активации уменьшается вдвое и равна 10,0 *ккал/моль*. Действие водорода сказывается в двух направлениях:

Во-первых, водород непрерывно обновляет поверхность катализатора, гидрируя находящуюся на нем серу в виде H_2S и регенерируя активные центры α-Fe; действительно, низкотемпературное гидрирование отработанного катализатора показало, что уже при 250° наблюдается выделение H_2S.

Во-вторых, в присутствии водорода разложение сульфида идет по индексу гидрогенолиза C — S-связи. Одновременно протекает гидрогенолиз C — C-связи по индексу

Наличие в газовых продуктах реакции метана и смеси предельных углеводородов подтверждает этот вывод. Однако сохраняется основное направление обессеривания сульфида с образованием C_nH_{2n} в значительно больших количествах, чем C_nH_{2n+2}.

Увеличение значения кажущейся энергии активации с увеличением количества серы на катализаторе до 12,7 *ккал/моль* можно объяснить неоднородностью поверхности α-Fe. В первую очередь отравляются наиболее активные его центры, на которых с большей скоростью идет обессеривание, после чего начинают работать менее активные, но наиболее многочисленные центры. Увеличение яда до некоторого предела сохраняет активность катализатора, за счет вступления в зону реакции его новых активных поверхностей. Можно предположить, что уменьшение кажущейся энергии активации с 12,7 до 10,0 *ккал/моль* и объясняется тем, что во втором случае мы имеем дело с «более чистой» поверхностью железа, чем в первом.

Интересно, что величины кажущейся энергии активации, полученные в работе, практически близко совпадают со значением ε, найденным в предыдущей работе [4] для чистого и карбидированного железа. Кажущаяся энергия активации дегидрогенизации изопропилового спирта на α-Fe равна 11,0 *ккал/моль* и для карбидированного 18,7 *ккал/моль*. Совпадение значений ε показывает, что процесс отравления α-Fe, сопровождающийся внедрением углерода или серы, однотипен.

При контактировании ди-*н*-бутилсульфида было возможно внедрение углерода или серы в решетку объемноцентрированного α-Fe. Однако методами термомагнитного и рентгеноструктурного анализов карбид не был обнаружен. Сравнение энергии связи [26] и межатомных расстояний [27] в индексе:

$$Q_{C-C,\,Fe} = 44{,}7 \text{ ккал/моль}$$

$$\begin{array}{ccccc} & & >C \leftarrow 1{,}54\text{Å} \rightarrow C< & & \\ & & \uparrow & \uparrow & \\ Q_{C-H,\,Fe} = 39{,}0 \text{ ккал/моль} & & 1{,}09\text{Å} & 1{,}82\text{Å} & Q_{C-S,\,Fe} = 3{,}8 \text{ ккал/моль}, \\ & & \downarrow & \downarrow & \\ & & H & S- & \end{array} \qquad \text{(I)}^*$$

позволяет предположить, что меньшая энергия связи C — S на Fe ($Q = 3{,}8$ *ккал/моль*) и большее расстояние в ней (1,82 Å) по сравнению с C — C на α-Fe ($Q = 44{,}7$ *ккал/моль*, $R = 1{,}54$ Å) облегчает отрыв серы с последующим внедрением ее в кубическую объемноцентрированную решетку металла.

Пользуемся случаем выразить благодарность Ю. П. Симанову и В. Б. Евдокимову за содействие и помощь в проведении части настоящей работы.

---

* Расчет энергий связи $A-B$ на железе $Q_{AB,Fe}$ был произведен следующим образом. Если Q_{A-B} энергия связи $A-B$ в газе, то [31]:

$$Q_{AB,\,Fe} = Q_{AB} - Q_{A-Fe} - Q_{B-Fe}. \qquad \text{(II)}$$

Из теплоты образования FeS (среднее из α- и β-форм) 22,0 *ккал* [32] и теплоты атомизации серы 66,3 *ккал* [26] находится энергия связи $Q_{FeS} = 44{,}1$ *ккал*. Согласно работе [33], $Q_{C-Fe} = 19{,}1$; $Q_{H-Fe} = 40{,}7$ *ккал* и согласно [34] $Q_{C-C} = 82{,}9$ и $Q_{C-H} = 98{,}8$ *ккал*. Для пересчета величины $Q_{C-S} = 59{,}0$ *ккал/моль*, данной в [26], требуемого для перехода к другой (чем в [26]) энергия атомизации углерода, принятой у В. Н. Кондратьева [34], следует прибавить 8,3 *ккал* на каждую валентность, что приводит к значениям $Q_{C-S} = 67{,}0$ *ккал*. При подстановке этих данных в уравнение (II) получаются те значения $Q_{AB,Fe}$, которые приведены в (I).

Выводы

1. Найдено, что ди-*н*-бутилсульфид разлагается в присутствии восстановленного α-Fe при 300—400° с образованием газовых продуктов реакции: непредельных и предельных углеводородов и водорода. Кажущаяся энергия активации равна 12,7 *ккал/моль*.

2. В присутствии водорода разложение ди-*н*-бутилсульфида сопровождается образованием сероводорода, наряду с C_nH_{2n}; C_nH_{2n+2}; H_2. При этом водород регенерирует катализатор и ведет гидрогенолиз C — S- и C — C-связей, что подтверждается результатами газового анализа. Кажущаяся энергия активации равна 10,0 *ккал/моль*.

3. Каталитическое разложение сульфида и меркаптана сопровождается образованием FeS_{1+x}, где $x < 1$, что доказано методами термомагнитного, рентгеноструктурного и химического анализов.

4. Опыты, поставленные на карбидированном и сульфидированном α-Fe, позволяют выяснить влияние этих соединений на обессеривание. Кажущаяся энергия активации сульфидированного катализатора составляет 19,7 *ккал/моль*.

5. На основании мультиплетной теории предложены схемы (индексные группы) разложения серо-органических соединений и их гидрогенолиза, которые подтверждаются данными, описанными в литературе [28—30] и полученными в нашей работе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hägg, Z. Kristallogr., 89, 92, 1934.
2. K. H. Jack, Proc. Roy. Soc. (London), 195A, 56, 1948.
3. L. Hofer, E. Gohn, W. Peebles. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1896, 1949.
4. А. И. Кукина, В. Б. Евдокимов, Л. И. Барсова. Сб. «Кинетика и катализ», № 1, 204, 212, 1960.
5. А. Ф. Уэллс, Строение неорг. веществ, ИИЛ, М., 1948, стр. 490.
6. Т. Нагата, Магнетизм горных пород, ИИЛ, 1956, стр. 490.
7. H. Haraldsen, Z. anorgan, allgem. Chem., 231, 78, 1937; 246, 169, 1941.
8. K. Josida, Physica, 17, 794, 1951.
9. T. Hirone a. N. Tsuja, Phys. Rev., 83, 1063, 1951.
0. A. Michel, G. Chaurdon, et. J. Benard, J. phys. et radium, 12, 189, 1951.
1. J. C. Elgin, Industr. Engng and Chem., 22, 1284, 1290, 1930.
2. А. Н. Башкиров, Н. Л. Барабанов, Докл. АН СССР, 104, 415, 1955.
3. А. В. Фрост, Успехи химии, 12, 209, 1943.
4. E. H. Braye, A. H. Sehon, B. de Darwent. J. Amer. Chem. Soc., 77, 20, 5282, 1955.
5. Ф. П. Ивановский, Р. С. Кольварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова, Ж. физ. химии, 30, 1860, 2352, 2555, 2740, 1956.
. А. А. Баландин, А. И. Кукина, И. П. Барышникова, В. Н. Ермакова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 7, 1167, 1960.
. N. Grabowsky, A. Saytzeff, A171, 253, 1874.
. Dictionary of organic compounds, II, 119, 1949.
. A. Mailhe a. M. Murat, Bull. S. Chem., 4, 7, 288, 1910.
. Dictionary of organic compounds, I, 395, 1949.
. И. Н. Тиц, С. Я. Левина, А. И. Леонова, Е. А. Карасева, Ж. общ. химии, 21, 242, 1954.
. Б. Л. Молдавский, З. И. Кумари, Ж. общ. химии, 4, 307, 1934.
. А. А. Баландин, Успехи химии, 6, 1004, 1935.
. P. Royen, J. Korinth, Z. anorgan. allgem. Chem., 291, 227, 1955.
. P. Royen, W. Blumrith, Z. anorgan allgem. Chem., 280, 294, 1955; 293, 5, 1957.
. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, М., 1956.
. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1956, стр. 227.
. И. Н. Тиц, С. Я. Левина, А. И. Леонова, Е. А. Карасева, Ж. общ. химии, 23, 303, 1953.

29. И. Н. Тиц, С. Я. Левина, А. И. Леонова, Докл. АН СССР, 88, 1007, 1953.
30. И. Н. Тиц, С. Я. Левина и А. И. Леонова, Докл. АН СССР, 84, 741, 1952.
31. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, 22, 337, 1942.
32. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, Washington, Cov. prit. off 1952 (U. S. Dep. of commerce National Bureau of standarts Circular № 500).
33. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Ж. физ. химии, 33, 828, 1959.
34. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 26, 861, 1957.

CATALYTIC DECOMPOSITION OF DI-N-BUTYLSULFIDE ON α-Fe

A. A. Balandin, A. I. Kukina and *E. A. Malakhova* (*Moscow*)

Summary

It has been found that di-n-butylsulfide decomposes in the presence of reduced α-iron at 300—400° with the formation of gaseous products, namely, unsaturated and saturated hydrocarbons and hydrogen. The apparent activation energy is equal to 12.7 kcal/mole. In the presence of hydrogen, in addition to the above compounds hydrogen sulfide also forms. Hydrogen regenerates the catalyst and hydrogenolyses the C — S and C — C bonds, as was confirmed by gas analysis. The apparent activation energy is 10 kcal/mole. The catalytic decomposition of sulfide and mercaptan is accompanied by the formation of FeS_{1+x}, where $x < 1$. This was proved by thermomagnetic, X-ray and chemical analyses.

Experiments with carbided and sulfided α-Fe made it possible to throw light on the effect of these compounds on the desulfurizing process. The apparent activation energy of the sulfided catalyst is 19.7 kcal/mole.

A scheme for the decomposition of organosulfur compounds and their hydrogenolysis has been proposed on the basis of the multiplet theory (index groups). This is confirmed by data found in the literature and by the results of the present study.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

I. АНОДНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ НА НИКЕЛЕ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Чжан Чжи-бин, В. И. Кравцов и Я. В. Дурдин

Современные представления о закономерностях протекания электродных процессов на границе раздела металл — раствор в значительной степени обусловлены успехами, достигнутыми при изучении катодных процессов. В противоположность обширному числу работ, посвященных выяснению механизма протекания катодных процессов, в литературе имеется относительно небольшое число исследований, посвященных изучению кинетики анодных процессов. Особенно мало изучены анодные процессы ионизации твердых металлов [1, 2].

Исследование закономерностей анодного растворения твердых металлов затрудняется тем обстоятельством, что при анодной поляризации наряду с изменением геометрической поверхности электродов могут происходить изменения состояния их поверхности. Последние могут приводить как к активации поверхности твердого электрода [3—5], так и к ее пассивации [6—8]. В то время как процессы пассивации твердых металлов при анодной поляризации изучались довольно большим числом исследователей, закономерности процесса активации твердых электродов в литературе практически не рассматривались.

Целью данной работы является попытка получения истинной, свободной от указанных усложняющих моментов зависимости $i - \varphi$ для анодного процесса растворения металла, а также исследование явления активации металлического электрода под влиянием анодной поляризации.

В качестве объекта исследования нами был выбран никелевый электрод в растворах серной кислоты. Как известно [9], при анодной поляризации никеля в растворах серной кислоты в достаточно широком интервале плотностей тока не наблюдается заметной концентрационной поляризации и пассивационных явлений. В то же время факт активации никелевых электродов анодным током отмечался рядом исследователей [5, 10, 11].

Экспериментальная часть

Методика. Использованная в настоящей работе электроизмерительная установка позволяла производить съемку $i - \varphi$ и $\varphi - t$-кривых при помощи катодного милливольтметра и восьмишлейфного* осциллографа МПО-2 с двухкаскадным усилителем постоянного тока. Более подробное описание аналогичной электроизмерительной установки, так же как и реакционного прибора, приведено в одной из предыдущих работ [12].

В качестве электродов использовали прокатанный в виде фольги чистый никель фирмы «Хильгер», любезно предоставленный нам проф. Я. М. Колотыркиным. Поверхность электродов обрабатывали тонкой наждачной бумагой, после чего тщательно промывали этиловым спиртом, а затем дважды дистиллированной водой. Перед помещением электродов в реакционный прибор, сделанный из стекла «пирекс», их промывали в горячей кислоте исследуемой концентрации.

---

* Частота собственных колебаний использовавшихся вибрационных гальванометров составляла 1200 и 2000 *гц*.

Растворы серной кислоты готовили из дважды перегнанных воды и серной кислоты. Опыты проводились в атмосфере водорода и в атмосфере азота. Водород очищали от следов кислорода над платинированным асбестом, имевшим температуру 300°. Очистку азота от кислорода осуществляли при помощи нанесенной на силикагель свежевосстановленной в водороде меди, нагревавшейся до 200° [13].

Растворы подвергали очистке электролизом, осуществлявшейся при помощи вспомогательного никелевого катода, и насыщали соответствующим газом. Сразу после соприкосновения с раствором исследуемые электроды в течение 1 часа подвергали катодной поляризации током $i=2$ mA/*см*². После этого электроды саморастворялись до установления стационарного потенциала. Определения потенциалов производили относительно потенциала равновесного водородного электрода в том же растворе кислоты. Соответствующие значения потенциалов обозначаются в статье через φ. Значения потенциалов никелевого электрода, отнесенные к потенциалу нормального водородного электрода, обозначаются через $\varphi_{н.в.э.}$*. В настоящей работе сообщается о результатах, полученных с 1 и 10 *N* H_2SO_4 при температуре 25 ± 0,1°.

Обычные поляризационные измерения (визуальные)

При съемке анодных поляризационных кривых обычным методом было установлено, что потенциал никелевого анода существенно изменяется со временем после включения постоянной плотности тока. На рис. 1 кривая *абв* описывает изменение потенциала предварительно саморастворявшегося в 1 *N* H_2SO_4 никелевого электрода ** сразу после включения на него анодно поляризующей плотности тока 0,04 mA/*см*².

Из рис. 1 видно, что после установления на электроде некоторого максимального положительного значения потенциала последний начинает

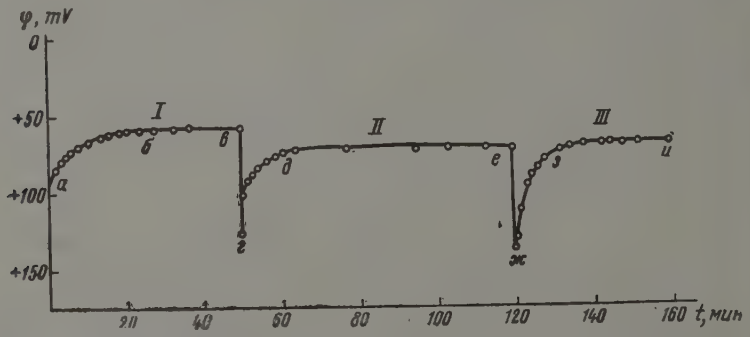


Рис. 1. Изменения во времени потенциала никелевого электрода в 1 *N*. H_2SO_4 при различных плотностях анодно поляризующего тока *I* — *I* = 0,04; *II* — *I* = 0,20; *III* — *I* = 1,00 mA/*см*²

смещаться в отрицательном направлении, причем наиболее существенное его смещение наблюдается в первые 10—15 мин. (участок *аб*). Через ~30 мин. потенциал электрода принимает стационарное, практически постоянное значение (участок *бв*). Аналогичные изменения потенциала никелевого электрода во времени наблюдались и при переходах от меньших плотностей анодного тока к бо́льшим. Так, кривая *вгде* была получена при увеличении плотности тока от 0,04 до 0,2 mA/*см*², а кривая *ежзи* —

* При расчетах величин $\varphi_{н.в.э.}$ использовались значения потенциалов равновесных водородных электродов в растворах *1* и 10 *N*H_2SO_4, соответственно равные — 21 mV и +53 mV (относительно н. в. э.) [14].

** Средние значения стационарных потенциалов саморастворяющегося никеля в растворах 1 и 10 *N* H_2SO_4 были равны соответственно — 25 и —50 mV (при погрешности ± 10 mV) по отношению к потенциалу равновесного водородного электрода в том же растворе кислоты.

от 0,2 до 1 mA/см². При бо́льших плотностях тока никелевые электроды начинали пассивироваться, при этом скорость процесса пассивации увеличивалась с ростом i и уменьшением концентрации кислоты [15, 16]. Кривые, приведенные на рис. 1, были сняты в атмосфере азота. Качественно аналогичные изменения потенциала электрода наблюдались и в растворах 10 N H_2SO_4. Характер получаемых результатов не зависел от атмосферы, в которой проводился опыт (N_2 или H_2). В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением плотностей тока, после включения которых изменения потенциала электрода были аналогичны приведенному на рис. 1. Плотность тока, при которой длительно выдерживается электрод, мы условимся называть активирующей плотностью тока и будем обозначать ее через I (в отличие от кратковременно включавшейся плотности тока i).

Изменения во времени потенциала никеля, приведенные на рис. 1, говорят о том, что состояние поверхности никелевого электрода изменяется как при переходе от режима саморастворения никеля к анодной поляризации, так и при переходах от одной плотности тока к другой *. Кривая I на рис. 2 представляет собой «стационарную» анодную поляризационную кривую φ — lg I, построенную на основании значений потенциалов, устанавливавшихся на одном из Ni-анодов в 1 N H_2SO_4 после длительных его выдержек до установления стационарного режима при различных плотностях активирующего тока I. Из рис. 2 видно, что линейный участок на кривой I отсутствует. Однако в ряде опытов кривые φ — lg I имели линейные участки, которым отвечали коэффициенты $b_{ст}$, колебавшиеся в пределах 10—30 mV.

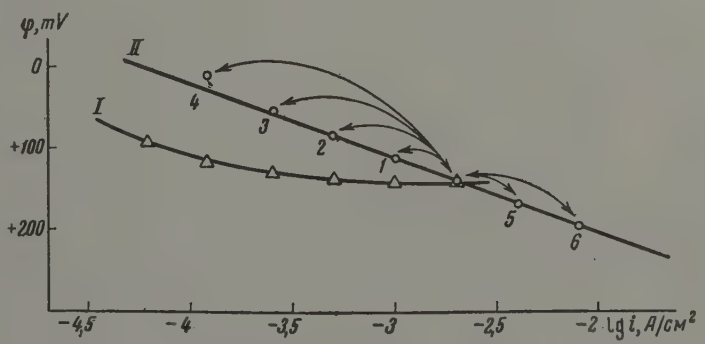


Рис. 2. Анодные φ — lg i-кривые на никеле в 1 N H_2SO_4: I — «стационарная кривая»; II — кривая, полученная по методу «переключений», b_1 = 92 mV

Поскольку различным участкам «стационарной» φ — lg I-кривой отвечают различные состояния поверхности электрода, то очевидно, что подобная кривая не отражает действительной зависимости скорости электродного процесса от потенциала. Для выяснения последней необходимо производить съемку i — φ-кривых на одной и той же, не изменяющейся поверхности электрода, что может быть достигнуто путем выбора такой методики измерений, которая позволяла бы сохранять по возможности неизменным состояние поверхности электрода [3—5].

* Максимумы на осциллограммах φ — t, снятых при включении значительных плотностей тока на никелевый анод, наблюдали В. А. Юза и Л. Д. Копыл [5], Хиклинг и Спайс [10] и Тёрнэ [11]. В связи с тем, что в настоящей работе использовались плотности тока, не превышавшие 4 mA/см², изменения состояния поверхности никелевых электродов происходили относительно медленно и могли быть установлены при помощи катодного милливольтметра.

Съемка анодных поляризационных кривых, отвечающих одному и тому же состоянию поверхности поляризуемых электродов, производилась по методу «переключений». Сущность этого метода заключалась в том, что после установления на электроде при данной активирующей плотности тока I постоянного потенциала (в течение 20 мин, с точностью до 1 mV) при помощи ртутного ключа на время, необходимое для фиксации потенциала, включалась бóльшая или меньшая плотность тока *. Сразу после установления при помощи катодного милливольтметра соответствующего сдвига потенциала на электрод вновь включалась исходная плотность тока I (через ~2 сек). Съемка i — φ-кривых обычно велась в интервале плотностей тока, после кратковременного включения и последующего выключения которых потенциал электрода оставался практически постоянным (с точностью до 1—2 mV). Описанный нами метод съемки i — φ-кривых (метод «переключений») по существу аналогичен методу, использованному в работе В. А. Ройтера, Е. С. Полуян и В. А. Юза [4], а также предложенному в работах А. Т. Ваграмяна [17, 18].

Приведенная на рис. 2 анодная поляризационная кривая II построена на основании результатов, полученных по методу «переключений» на электроде, выдерживавшемся при $i = 2$ mA/см². Кривая II была получена перед съемкой кривой I (рис. 2). Стрелки на рис. 2 показывают направления переключений тока, а цифры у точек — порядок переключений.

Как видно из рис. 2, кривая II, в отличие от кривой I, имеет значительный линейный участок, которому отвечает угловой коэффициент $b_1 = 92$ mV. В области малых поляризаций (вблизи потенциала обратимого водородного электрода) имеет место небольшое отклонение от линейной зависимости φ — lg i в направлении, отвечающем более отрицательным потенциалам. Кривая II (рис. 2) была снята в растворе, насыщенном водородом. В случае растворов, насыщенных азотом, были получены φ — lg i-кривые, вполне аналогичные кривой II, но с тем отличием, что в области малых поляризаций на этих кривых наблюдалось нормальное (соответствующее теории [1] и экспериментальным данным, полученным с другими электродами из металлов группы железа [9, 19, 20]) отклонение от линейной зависимости φ — lg i в направлении более положительных потенциалов. Этот факт заставляет думать, что указанное отклонение φ — lg i-кривых от линейной зависимости в случае растворов, насыщенных водородом, объясняется тем, что в соответствующей области потенциалов при небольших плотностях поляризующего тока анодный процесс осуществляется не только за счет ионизации атомов никеля, но и атомов водорода.

Представляло значительный интерес исследовать, какое влияние оказывает изменение состояния поверхности электрода на анодные φ — lg i-кривые, снимаемые по методу «переключений». Соответствующие измерения, проведенные с катодным милливольтметром, показали, что различным состояниям поверхности никелевого анода отвечают в первом приближении параллельные φ — lg i-кривые, угловые коэффициенты которых колебались от опыта к опыту в пределах 80—100 mV. Сходимость величин b_1, определенных на одном электроде, была гораздо лучшей. Анодные φ — lg i-кривые, снимавшиеся этим методом на одном электроде, сдвигались с ростом плотности тока предварительной поляризации в область отрицательных потенциалов.

Для уточнения формы анодных поляризационных кривых, отвечающих различным состояниям поверхности никелевых электродов, а также для

* Ртутный ключ шунтировал магазин сопротивлений, включенный в поляризационную цепь последовательно с ячейкой. Благодаря такому устройству можно было мгновенно переходить от данной плотности тока к большей или меньшей с последующим установлением прежней плотности тока.

ыяснения причин, определяющих сдвиги анодных кривых, на никеле-ых электродах были проведены съемки осциллограмм $\varphi - t$ при вклю-ениях, выключениях и изменениях плотности поляризующего тока. Полученные результаты излагаются в следующем разделе.

Осциллографические измерения

а) Саморастворяющиеся электроды. Зависимость ежду потенциалом никеля и плотностью анодно поляризующего тока, твечающая состоянию поверхности саморастворяющегося никеля, опре-елялась из максимальных сдвигов потенциала, наблюдавшихся на осцил-ограммах включения [3—5].

Анодные $\varphi - \lg i$-кривые, построенные на основании осциллограмм ключения, снятых в 1 и 10 N H_2SO_4, имели вид, совершенно аналогичный ривым, полученным по методу «переключений» с катодным милливольт-етром (рис. 2, кривая *II*). В табл. 1 приведены величины коэффициентов 1 анодных $\varphi - \lg i$-кривых, отвечающие трем различным предварительно аморастворявшимся никелевым электродам. Они в пределах погрешности пытов не отличаются от ранее рассмотренных значений. В табл. 1 при-едены также значения потенциалов $\varphi_{н.в.э.}$, наблюдавшиеся при плот-ости тока $i = 1$ mA/*см*^{2} (отнесенной к 1 *см*^{2} видимой поверхности).

Результаты осциллографических измерений на саморастворяющихся электродах

№ опыта	N H_2SO_4	Атмосфера	b_1, mV	$\varphi_{н.в.э.}$, mV при $i = 1$mA/*см*^{2}	C, μF/*см*^{2}	$\varphi_{н.в.э.}$, mV при $i^* = 1$mA/*см*^{2}
106	1	N_2	85	+180	85	+233
87	10	H_2	93	+168	60	+212
108	10	N_2	92	+224	35	+246

Из приведенных данных видно, что расхождение между $\varphi - \lg i$-кривы-и, снятыми в одном и том же растворе 10 N H_2SO_4, составляет 56 mV. начения $\varphi_{н.в.э.}$ для 1 и 10 N H_2SO_4 при $i = 1$ mA/*см*^{2} в пределах погреш-ости опытов совпадают.

Наблюдавшиеся несовпадения анодных $\varphi - \lg i$-кривых могли обусловливаться различными размерами истинной поверхности саморастворяв-ихся электродов. Изменения последней можно пытаться учесть, срав-ивая емкости двойного электрического слоя, измеренные при каком-либо пределенном потенциале электрода или в области потенциалов, где мкость двойного электрического слоя не зависит от потенциала.

Для того чтобы установить, как емкость двойного слоя на никелевых лектродах изменяется с потенциалом, нами были проведены съемки атодных и анодных осциллограмм на предварительно саморастворяв-ихся никелевых электродах. Из начальных углов наклона осциллограмм ключения и выключения рассчитывались величины емкости двойного лектрического слоя [21—25], которые затем использовались для по-троения $C - \varphi$-кривых. Построенные подобным образом $C - \varphi$-кривые риведены на рис. 3. Они отвечают трем различным никелевым электро-ам, характеристики анодных кривых которых приведены в табл. 1.

Несмотря на значительный разброс отдельных точек *, из рис. 3 видно, то как в 1 N, так и в 10 N H_2SO_4 емкость двойного слоя на никеле в зна-

* Средняя погрешность определения емкости двойного слоя по начальным углам аклона осциллограмм при не слишком больших i ($\lesssim 1$ mA/*см*^{2}) составляла $\sim 10\%$. ри бо́льших плотностях тока погрешности возрастали, что обусловливалось инер-ионностью шлейфных гальванометров. Подробнее этот вопрос рассмотрен в следую-ей статье [26].

чительном интервале потенциалов мало зависит от потенциала электрода. Кривые *I* и *II* (рис. 3), снятые в 10 *N* H_2SO_4 на двух разных электродах, несколько смещены относительно друг друга по оси ординат, что, очевидно, связано с различными размерами истинной поверхности исследовавшихся электродов.

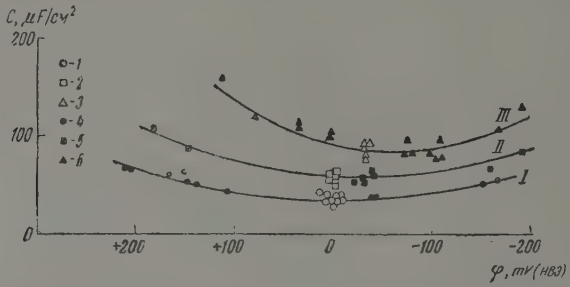


Рис. 3. *C* — φ-кривые, отвечающие саморастворяющимся никелевым электродам; кривые *I*, *II* — в 10 *N* H_2SO_4; кривая *III* — в 1 *N* H_2SO_4. Точки *1, 2, 3* рассчитаны из осциллограмм включения; точки *4, 5, 6* — из осциллограмм выключения

Величинам стационарных потенциалов трех рассматриваемых электродов в условиях саморастворения отвечают средние значения емкости двойного слоя, равные 35, 60 и 85 μF/*см*² (табл. 1). Указанным значениям емкости, как видно из рис. 3, соответствуют практически горизонтальные участки *C* — φ-кривых *I—III*, в связи с чем они и использовались нами для оценки размеров истинной поверхности саморастворявшихся электродов.

Минимальное значение емкости двойного слоя, отвечающее 1 *см*² видимой поверхности никеля, в наших опытах составляло 35 μF/*см*². Бокрис и Поттер [27] в 1 *N* HCl на никеле получили 38—45 μF/*см*²; Хиклинг и Спайс [10] для 1 *N* H_2SO_4 нашли $C = 36—66$ μF/*см*², а В. Э. Паст и З. А. Иофа [28] в том же растворе 20—25 μF/*см*². Эти данные не позволяют определить величину емкости никелевого электрода, отвечающую 1 *см*² истинной поверхности. Однако для целей нашей работы в этом нет необходимости, поскольку нас интересует только возможность учета изменений размеров истинной поверхности. В связи с этим мы условно примем наименьшую из приведенных выше величин $C = 20$ μF/*см*² как емкость, отвечающую 1 *см*² истинной поверхности.

Плотность тока i^*, рассчитанную по уравнению

$$i^* = i\,\frac{20}{C}, \qquad (1)$$

где *C* — емкость двойного слоя на практически горизонтальном участке *C* — φ-кривой, мы будем условно называть «истинной» плотностью тока.

Значения потенциалов никеля при $i^* = 1$ mA/*см*², полученные для предварительно саморастворявшихся электродов, приведены в последнем столбце табл. 1. Как видно из табл. 1, они лучше сходятся между собой, чем значения $\varphi_{н.в.э.}$, отвечающие $i = 1$ mA/*см*².

б) Электроды, активированные анодным током. Анодные поляризационные кривые и *C* — φ-кривые, отвечающие состоянию поверхности предварительно анодно поляризовавшихся электродов, строились на основании результатов, получаемых из осциллограмм переключения. На рис. 4 приведены характерные анодные φ — lg *i*-

кривые, полученные на одном и том же электроде после длительной его ыдержки при трех различных плотностях активирующего тока. Устаавливавшимся при соответствующих плотностях активирующего тока остояниям поверхности отвечают точки *а*, *б* и *в*. Как видно, из рис. 4,

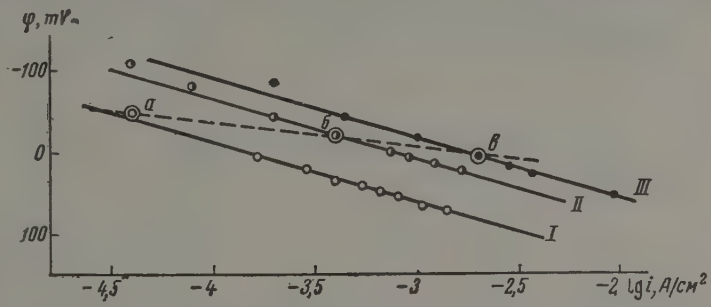


Рис. 4. Анодные φ— lg *i*-кривые в 1 *N* H_2SO_4 на никелевом электроде, предварительно выдерживавшемся при $I = 0{,}04$ mA/*см*² (кривая *I*), $I = 0{,}4$ mA/*см*² (кривая *II*) и $I = 2$ mA/*см*² (кривая *III*). Точки *а*, *б*, *в* отвечают стационарным состояниям электрода

ерез эти точки может быть проведена прямая с угловым коэффициентом ст = 30 mV («стационарная» кривая).

Построенные на основании осциллограмм переключения анодные — lg *i*-кривые (рис. 4) практически не отличаются от кривых, полуенных визуально по методу «пееключений». В табл. 2 приведены редние значения констант b_1, соответствующих φ — lg *i*-кривых, нятых на никелевых электродах, редварительно выдерживавшихся ри различных плотностях активирующего тока. Из табл. 2 видно, то величина b_1 в пределах погрешости измерений не зависит от лотности активировавшего электод тока, а также от состава расвора. В дальнейшем ради простоты ы примем для 1 и 10 *N* H_2SO_4 одо и то же среднее значение коэфициента $b_1 = 90$ mV.

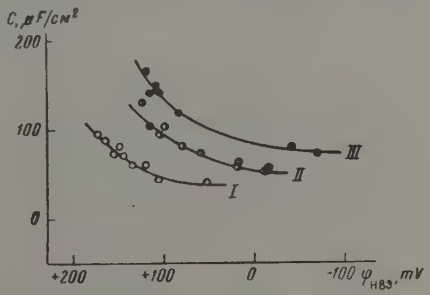


Рис. 5. *C* — φ-кривые в 1 *N* H_2SO_4 на никелевом электроде, предварительно выдерживавшемся при $I = 0{,}04$ mA/*см*² (кривая *I*); $I = 0{,}4$ mA/*см*² (кривая *II*) и $I = 2$ mA/*см*² (кривая *III*)

Кривые *C*—φ на рис. 5 отвечают ем же состояниям поверхности нителевого электрода *, что и анодные кривые на рис. 4. Значения емкости пределялись из начальных углов наклона осциллограмм переключения налогично тому, как то делали Боуден и Грю [29]. Из рис. 5 видно, что кривые *C* — φ с ростом плотности тока, при которой выдерживался электрод, в первом приближении параллельно смещаются в область бо́льших значений емкости. Подобные смещения *C* — φ-кривых, наблюдавшиеся для ряда электродов в 1 и 10 *N* H_2SO_4, свидетельствовали об увеличении размеров истинной поверхности исследовавшихся электродов при увеличении плотности активирующего анодного тока.

* Кривые *C* — φ на рис. 5 отвечают более узкому интервалу потенциалов, чем аналогичные кривые на рис. 3, потому что на анодно поляризовавшихся электродах катодные осциллограммы не снимались во избежание возможных изменений поверхности электродов.

Таблица 2

Значения констант b_1 (из осциллографических данных)

Плотность активирующеге тока, mA/см²	1 N H_2SO_4		10 N H_2SO_4	
	b_1, mV	Число опытов	b_1, mV	Число опытов
0,04	90±6	5	90±4	3
0,20	88±7	3	90±5	3
1,00	86±7	4	96±3	3
2,00	90±10	2	99±1	2
	b_1 среднее = 88±7		b_1 среднее = 93±5	

Количественная оценка размеров истинной поверхности анодно поля ризовавшихся электродов затруднялась значительными погрешностями определения емкости из начальных углов наклона осциллограмм пере ключения, снятых при достаточно больших i. Ввиду этого для оценки

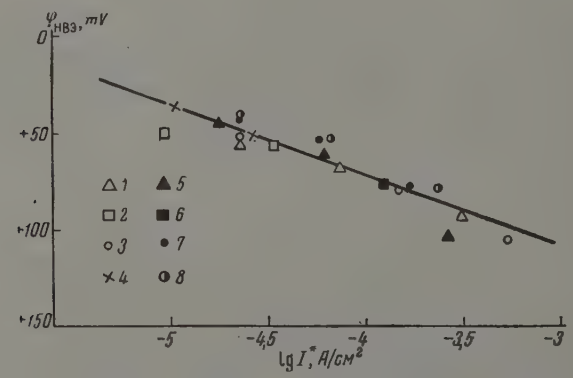


Рис. 6. «Стационарные» анодные φ — lg I^*-кривые, снятые на никеле: *1, 2, 3, 4* — 1 N H_2SO_4; *5, 6, 7, 8* — 10 N H_2SO_4

размеров истинной поверхности в подобных случаях использовались зна чения емкости двойного электрического слоя *, определявшиеся путем расчета экспериментальных осциллограмм переключения по теоретиче ским уравнениям, приведенным в следующей статье [26], где этот вопрос рассматривается подробней.

В табл. 3 и 4 приведены потенциалы $\varphi_{н.в.э.}$, устанавливавшиеся при анодной плотности тока $i = 1$ mA/см² на никелевых электродах в 1 и 10 N H_2SO_4 после их предварительной выдержки при различных плотно стях активирующего тока, и константы b_1 соответствующих анодных φ — lg i-кривых. В табл. 3 и 4 помещены также значения потенциалов никеля, отвечающие величине истинной плотности поляризующего тока

* Как и в случае саморастворявшихся электродов, размер истинной поверхности в рассматриваемом случае учитывался на основе сравнения емкостей, отвечавших области потенциалов, где емкость двойного слоя практически не зависела от потенциала электрода.

$^* = 1$ mA/см². При расчетах последней использовались значения емкости двойного слоя, приведенные в табл. 3 и 4.

Из приведенных данных видно, что обусловленные увеличением плотности активирующего тока смещения потенциала никелевых анодов при $^* = 1$ mA/см² (Δ^*) не равны нулю, но значительно меньше (в ~1,5—2 раза) соответствующих смещений потенциала при $i = 1$ mA/см² (Δ).

Таблица 3

Данные из анодных осциллограмм переключения, снятых в 1 N H_2SO_4

№ опыта, атмосфера	Плотность тока и потенциал при предварительной поляризации		b_1, mV	$\varphi_{н.в.э.}$, mV при i=1mA/см²	Δ, mV	c, μF/см²	$\varphi_{н.в.э.}$, mV при i^*=1mA/см²	Δ^*, mV
	I, mA/см²	$\varphi_{н.в.э}$, mV						
95, H_2	0,04	+52	80	+168		35	+187	
	0,40	+80	80	+112	+56	55	+147	+40
	2,00	+106	80	+81	+31	75	+127	+20
98, H_2	0,04	+56	84	+171		35	+191	
	0,20	+68	82	+126	+45	55	+162	+29
	1,00	+94	82	+94	+32	65	+136	+26
104, N_2	0,04	+36	94	+161		75	+215	
	0,20	+51	92	+114	+47	150	+194	+21
106, N_2	0,04	+50	83	+169	+53			
	0,20	+57	83	+116		85	+221	
	1,00	+51	76	+51	+65	120	+181	+40

Таблица 4

Данные из анодных осциллограмм переключения, снятых в 10 N H_2SO_4

№ опыта, атмосфера	Плотность тока и потенциал при предварительной поляризации		b_1, mV	$\varphi_{н.в.э}$, mV при i = =1 mA/см²	Δ, mV	c, μF/см²	$\varphi_{н.в.э}$, mV при i^* = 1 m A/см²	Δ^*, mV
	I, mA/см²	$\varphi_{н.в.э.}$, mV						
90, H_2	0,40	+76	97	+115		65	+165	
91, H_2	0,04	+44	87	+163	+31	45	+194	+17
	0,20	+61	89	+132	+29	65	+177	+21
	1,00	+103	93	+103		75	+156	
107, N_2	0,04	+42	97	+178	+57	35	+200	+28
	0,20	+54	94	+121		70	+172	+19
	1,00	+78	97	+ 78	43	120	+153	
109, N_2	0,04	+41	87	+163	+51	35	+184	+32
	0,20	+53	84	+112	33	60	+152	+16
	1,00	+79	91	+79		85	+136	

то указывает на то, что сдвиги анодных φ — lg i-кривых в область отрицательных значений потенциалов (рис. 4) обусловливаются не только величением размеров истинной поверхности электродов, но и возрастанием их активности. Из табл. 3 и 4 видно также, что значения потенциалов различных электродов при $i^* = 1$ mA/см², устанавливавшиеся после дной и той же активирующей плотности тока I, в ряде случаев отличаются руг от друга на величины порядка 20—30 mV. Вопрос о возможных причинах этих расхождений рассмотрен в следующем разделе.

Обсуждение результатов

Для объяснения закономерностей, наблюдавшихся при анодном растворении никеля, нам пришлось принять, что процесс ионизации атомов никеля сопровождается изменением величины истинной поверхности электрода и ее активности. К аналогичному выводу пришли ранее в своих работах В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян и Л. Д. Копыл при осциллографическом исследовании кинетики электродных процессов, протекающих на ряде металлических электродов [3—5].

Для конкретизации этих представлений выразим зависимость между плотностью анодного тока и потенциалом электрода при заданном составе раствора следующим уравнением:

$$i = ks\varkappa e^{\varphi/b_1'} \qquad (2)$$

или

$$\varphi = b_1 \lg i - b_1 \lg s\varkappa + \text{const}. \qquad (3)$$

В приведенных уравнениях i — плотность тока, отнесенная к 1 $см^2$ видимой поверхности; s — величина истинной поверхности электрода, приходящаяся на 1 $см^2$ видимой поверхности; $\varkappa$ — коэффициент, характеризующий активные свойства поверхности *; величины коэффициентов b'_1 и b_1 связаны соотношением $b_1 = 2{,}3\ b'_1$. Значения коэффициентов s и $\varkappa$, входящих в уравнения (2) и (3), будут определяться плотностью тока I, при которой длительно выдерживался электрод.

В соответствии с полученными экспериментальными результатами мы полагаем, что φ — $\lg i$-кривым, снятым при помощи осциллографа по методу «включений» ($I = 0$) и по методу «переключений» ($I > 0$), отвечают практически постоянные значения s и $\varkappa$, в связи с чем указанные кривые могут быть названы истинными. В рассматриваемом случае уравнение (3) принимает более простой вид:

$$\varphi = b_1 \lg i + \text{const}. \qquad (4)$$

Кривые φ — $\lg i$, снятые при помощи осциллографа, а также по методу переключений с катодным милливольтметром, при достаточно больших i хорошо подчинялись уравнению (4) с угловым коэффициентом $b_1 = 90$ mV **. Совпадение величин коэффициентов b_1, отвечавших кривым, снятым при помощи осциллографа и катодного милливольтметра, говорит о том, что в исследованном нами интервале плотностей тока в течение, по крайней мере, первых 1—2 сек. после включения новой плотности тока величины s и $\varkappa$ оставались практически постоянными ***.

При съемке «стационарных» кривых, когда электрод выдерживался при каждой плотности тока до установления стационарного режима ($i = I$), получались как линейные, так и нелинейные φ — $\lg I$-кривые,

---

* В простейшем случае величина $\varkappa$ будет определяться размером активной поверхности электрода, приходящейся на единицу истинной поверхности. Однако возможны и более сложные случаи, когда величина $\varkappa$ будет зависеть не только от размера активной поверхности электрода, но и от ее энергетической характеристики. В настоящий момент для нас нет необходимости в детализации этого вопроса.

** Полученные нами значения коэффициента b_1 на никеле в растворах 1 и 10 N H_2SO_4 несколько больше величины углового коэффициента анодных φ — $\lg i$-кривых, полученного в растворах HCl и H_2SO_4 Я. М. Колотыркиным и А. Н. Фрумкиным [9], составлявшего 75 mV.

*** Небольшие максимумы на осциллограммах включения, свидетельствовавшие об изменении величин s и $\varkappa$ (либо одной из них) уже через несколько сотых доли секунды после включения тока, наблюдались лишь при включениях наибольших плотностей тока $i \gtrsim 1$ mA/$см^2$.

о во всех случаях величина производной $\partial\varphi/\partial \lg I$ была меньше величины $\varphi/\partial \lg i$, отвечавшей i — φ-кривым, снятым быстрыми методами. В соответствии с уравнением (3) этот факт объясняется тем, что в случае стационарных поляризационных кривых φ — $\lg I$ величины s и $\varkappa$ возрастали увеличением плотности тока I.

Плохая воспроизводимость от опыта к опыту кривых φ — $\lg I$ могла бусловливаться различным характером увеличения размеров истинной оверхности s у различных электродов при увеличении плотности тока I. связи с этим представляло значительный интерес выяснить, какое влияие окажет учет изменения величины s на форму стационарных φ — $\lg I$-ривых. С этой целью нами были использованы стационарные значения и I, приведенные в табл. 3 и 4. На основании величин емкости двойного лектрического слоя, приведенных в тех же таблицах, и уравнения (1) ыли рассчитаны истинные плотности тока I^*, отнесенные к постоянной еличине истинной поверхности электрода. Соответствующие результаты, приведенные на рис. 6, несмотря на значительный разброс точек, озволяют достаточно уверенно заключить, что в рассматриваемом случае между φ и $\lg I^*$ имеет место линейная зависимость, причем значение глового коэффициента $b_{ст} \approx 37$ mV. Из рис. 6 видно также, что изменение онцентрации H_2SO_4 от 1 до 10 N не оказывает существенного влияния а кинетику анодного процесса ионизации никеля. К аналогичному аключению пришли ранее Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин [9].

Заниженное значение углового коэффициента стационарной кривой — $\lg I^*$ ($b_{ст} = 37$ mV) по сравнению с таковым, отвечающим истинрй φ — $\lg i$-кривой ($b_1 = 90$ mV), с рассматриваемой точки зрения бусловливается возрастанием величины коэффициента $\varkappa$ с ростом плотсти тока I^*. Действительно, в рассматриваемом случае уравнение (3) репишется так:

$$\varphi = b_1 \lg I^* - b_1 \lg \varkappa + \text{const}. \tag{5}$$

Вместе с тем, согласно рис. 6, мы имеем следующее экспериментальное отношение:

$$\varphi = b_{ст} \lg I^* + \text{const}, \tag{6}$$

е $b_{ст} = 37$ mV. На основании уравнений (5) и (6) получаем

$$b_{ст} = \frac{\partial\varphi}{\partial \lg I^*} = b_1 - b_1 \frac{\partial \lg \varkappa}{\partial \lg I^*},$$

куда следует

$$\lg \varkappa = \left(1 - \frac{b_{ст}}{b_1}\right) \lg I^* + \text{const} = 0{,}59 \lg I^* + \text{const}. \tag{7}$$

аличие простой линейной зависимости между $\lg \varkappa$ и $\lg I^*$, следующее уравнения (7), представляет значительный интерес. Если выражение я $\lg \varkappa$ из уравнения (7) подставить в уравнение (3), то для потенциала келевого анода $(\varphi)_{i^*}$, отвечающего постоянной плотности тока i^*, мы лучим следующее выражение:

$$(\varphi)_{i^*} = (b_1 - b_{ст}) \lg I^* + \text{const}. \tag{8}$$

уравнения (8) следует, что величина потенциала никелевого анода, анавливающаяся сразу после включения плотности тока $i^* = \text{const}$, дет линейно зависеть от логарифма истинной плотности тока, при коой электрод предварительно длительно поляризовался. При этом с ростом плотности тока I^* величина $(\varphi)_{i^*}$ будет уменьшаться.

На рис. 7 на основании данных табл. 3 и 4 приведен график, иллюстр рующий зависимость потенциала никелевого анода при $i^* = 1$ mA/см² логарифма истинной плотности тока при предварительной поляризаци Из рис. 7 видно, что экспериментальные результаты, полученные в 1 10 N H_2SO_4, хорошо подчиняются уравнению (8). Тангенс угла наклон прямой, приведенной на рис. 7, равен — 55 mV, что хорошо согл суется с численным значением коэффициента — ($b_1 - b_{ст}$), равны —53 mV.

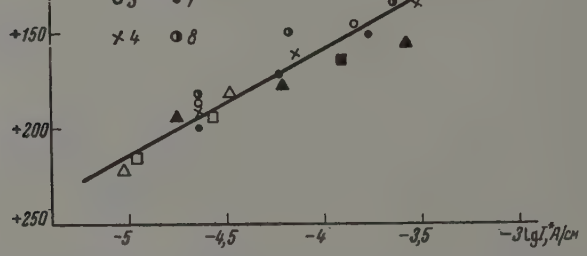


Рис. 7. Зависимость потенциала никелевого анода при $i^* = 1$ mA/см² от логарифма истинной плотности тока предварительной анодной поляризации: *1, 2, 3, 4* — 1 N H_2SO_4, *5, 6, 7, 8* — 10 N H_2SO_4

Уже после написания настоящей работы нам стала известна работ Хойслера [30], в которой автор сообщает о том, что на железном электрод им наблюдалось параллельное смещение анодных осциллографически φ — lg i-кривых с увеличением плотности тока предварительной анодно поляризации, т. е. явление, аналогичное установленному нами для ники левого электрода. Угловой коэффициент истинных φ — lg i-кривых полученных Хойслером при помощи осциллографа ($b_1 = 63$ mV), бы значительно больше углового коэффициента «стационарных» φ — lg I кривых ($b_{ст} = 30$ mV), снятых на железном электроде, выдерживавшемся при каждой плотности тока в течение 5 мин. [31]. Соотношение коэффи циентов b_1 и $b_{ст}$, полученное нами на никеле, близко к наблюдавшемуся Бонхофером и Хойслером [30, 31] в случае железного электрода. Однако здесь следует отметить, что Хойслер [30] не учитывал возможности изме нения размеров истинной поверхности электродов в процессе съемки анод ных стационарных кривых, а это обстоятельство, согласно полученны нами результатам, может иметь весьма существенное значение.

Выводы

1. В растворах 1 и 10 N H_2SO_4 на основе гальваностатического метод исследованы анодные φ — lg i- и C — ρ-кривые на активных никелевы электродах, предварительно саморастворявшихся в кислотах, а такж активировавшихся анодным током.

2. Установлено, что при увеличении плотности анодного тока предва рительной поляризации прямолинейные участки анодных φ — lg i-кри вых, отвечающие данному состоянию поверхности никелевого электрод ($b_1 = 90$ mV), параллельно смещаются в область отрицательных потен циалов. Указанные смещения обусловливаются как увеличением разме

ров истинной поверхности электродов, так и ростом активности их поверхности.

3. Установлено, что при одной и той же величине истинной плотности анодно поляризующего тока потенциал никелевого электрода линейно зависит от логарифма истинной плотности тока предварительной поляризации: десятикратное увеличение последней приводит к смещению потенциала никелевого анода в отрицательную сторону на ~ 55 mV.

4. Показано, что увеличение концентрации серной кислоты от 1 до 10 N не оказывает существенного влияния на кинетику анодного процесса ионизации никеля.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 26.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. Д. Бокрис, Некоторые проблемы современной электрохимии, М., 1958, стр. 269.
3. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, **13**, 605, 1939.
4. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, Ж. физ. химии, **13**, 805, 1939.
5. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Ж. физ. химии, **14**, 1074, 1950.
6. А. М. Сухотин, Успехи химии, **25**, 312, 1956.
7. Я. М. Колотыркин и В. М. Княжева, Ж. физ. химии, **30**, 1990, 1956.
8. H. Gerischer, Angew. Chem., **70**, 285, 1958.
9. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **33**, 446, 451, 1941.
10. A. Hickling a. J. E. Spice, Trans. Faraday Soc., **43**, 762, 1947.
11. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **98**, 434, 1951.
12. Я. В. Дурдин и В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, **4**, № 22, 131, 1957.
13. F. R. Meyer u. G. Ronge, Z. angew. Chem., **52**, 637, 1939.
14. В. И. Кравцов и И. С. Логинова, Ж. физ. химии, **31**, 2438, 1957.
15. R. Landsberg u M. Hollnagel, Z. Elektrochem., **58**, 680, 1954.
16. R. Landsberg u. M. Hollnagel, Metalloberfläche, **11**, 81, 1957.
17. А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, **13**, 311, 1939.
18. А. Т. Ваграмян, Докл. АН СССР, **22**, 243, 1939.
19. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **21**, 201, 1947.
20. А. Муртазаев, Ж. физ. химии, **23**, 1247, 1949.
21. F. P. Bowden a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Lond., A**120**, 59, 80, 1928.
22. T. Erdey-Gruz u. G. G. Kromrey, Z. phys. Chem., A **157**, 213, 1931.
23. K. F. Bonhoeffer u. E. Otto, Z. phys. Chem., A**186**, 248, 1940.
24. J. M. Barclay a. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., **36**, 128, 1940.
25. R. J. Brodd a. N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **104**, 704, 1957.
26. В. И. Кравцов и Чжан Чжи-бин, Ж. физ. химии, (в печати).
27. J. O'M. Bockris a. E. C. Potter, J. Chem. Phys., **20**, 614, 1952.
28. В. Э. Пасти З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **106**, 1950, 1956.
29. F. P. Bowden a. K. E. W. Grew, Disc. Faraday Soc., **1**, 91, 1947.
30. K. E. Heusler, Z. Elektrochem., **62**, 582, 1958.
31. K. F. Bonhoeffer u. K. E. Heusler, Z. phys. Chem., **8**, 390, 1956.

KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES ON SOLID ELECTRODES

I. ANODIC POLARIZATION CURVES FOR NICKEL IN SULFURIC ACID

Chzhan Chzhi-bin, V.I. Kravtsov and ***Ya. V. Durdin***

(Leningrad)

Summary

The anodic φ—lg$i$ and C—φ curves have been investigated in $1N$ and $10N$ H_2SO_4 solutions for active nickel electrodes preliminarily undergoing self-solution in acids and also activated by anodic current. It has been found that on increasing the density of the preliminary anodic polarizing current the linear portions of the φ — lg$i$ curves corresponding to the given state of the nickel electrode surface (b_1 = 90 mV) undergo a parallel shift in the direction of negative potentials. The shifts are due both to increase in size of the true electrode surface as well as to increase in the surface activity. It has been shown that for the same values of the true density of the anodic polarizing current the potential of the nickel electrode depends linearly upon the logarithm of the true preliminary polarizing current density, a tenfold increase in the latter leading to a shift of the potential of nickel anode by $\sim$ 55 mV in the negative direction.

It has been shown that increase in the sulfuric acid concentration from $1N$ to $10N$ has no significant effect on the kinetics of the anodic ionization of nickel.

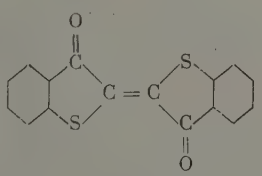
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIV 1960 № 9

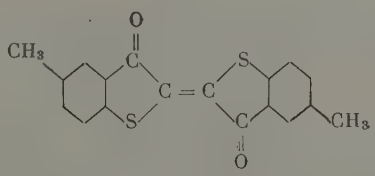
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ ТИОИНДИГО ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

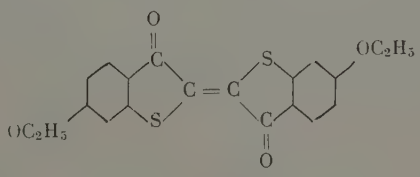
. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин

Исследования растворов антрахинона и его производных в *н*-углеводородах по методике, описанной в работах [1, 2], выявили тонкую колебательную структуру спектров люминесценции [3]. Вибрационный анализ позволил однозначно интерпретировать наблюдаемую электронную полосу как $n \rightarrow \pi^*$-переход в карбонильной группе и проследить влияние природы и положения заместителей на π-электронное облако молекулы. данной работе изложены результаты исследования тиоиндиго и его двух производных, для растворов которых в *н*-углеводородах также обнаружена вибрационная структура.

Были изучены растворы тиоиндиго (I) в *н*-углеводородах (гексан, гептан, октан, нонан, додекан), $c = 10^{-5}$ *моль/л*, в спирте $c = 10^{-4}$—10^{-5} *моль/л*, бензоле $c = 10^{-3}$—10^{-4}, а также 5,5′-диметил тиоиндиго (II) 6,6′-диэтокситиоиндиго (III) в гексане и бензоле:


(I)


(II)


(III)

В качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа ПРК-2 набором фильтров для ртутных линий. Поглощение снималось в свете мпы накаливания. Спектры фотографировались на пленке изопанхром, спектрографе ИСП-51 с камерой 270 *мм*. Результаты исследований приены в табл. 1.

В бензоле тиоиндиго обнаруживает при комнатной температуре оранево-красную флуоресценцию, возбуждаемую — 313, 365, 436, 546 mμ. ектры поглощения и флуоресценции примыкают друг к другу и имеют д широкой полосы с двумя максимумами. Область флуоресценции — 00—6600 Å, поглощения — 5500—5290 Å (1 макс), 5120—4985 Å (2 макс).

Как будет показано ниже, разность между максимумами соответствует анту валентного колебания $>C = C<$ группы.

Гексан			Гептан			Октан			
1	2	3	1	2	3	1	2	3	4
				Флуоресценция тиоиндиго					
5465	18 293	0	5501	18 173	0	5434	18 937		0″—0′
5532	18 072	221	5574	17 935	238	5493	18 200	0	ν_1
5612	17 814	479	5651	17 691	482	5560	17 980	220	ν_2
5687	17 579	714	5732	17 441	732	5640	17 725	475	$\nu_1 + \nu_2$
5772	17 320	973	5817	17 186	987	5712	17 502	698	$2\nu_2$ и $2\nu_1+\nu_2$
5840	17 118	1175	5905	16 930	1143	5790	17 266	934	$2\nu_2 + \nu_1$
5964	16 762	1531	6016	16 618	1555	5870	17 030	1170	ν_3
6052	16 518	1775	6100	16 389	1784	6000	16 662	1538	$\nu_3 + \nu_1$
6140	16 282	2011	6195	16 137	2036	6090	16 416	1784	$\nu_3 + \nu_2$
6228	16 052	2241	6295	15 881	2292	6180	16 177	2023	$\nu_3 + \nu_2 + \nu_1$
6330	15 793	2500				6280	15 915	2281	$\nu_3 + 2\nu_2$
6426	15 557	2736							$\nu_3 + 2\nu_2 + \nu_1$
				Поглощение тиоиндиго			Диметилтиоиндиго (гексан)		
5570									
5510									
			5545						
5456	18 323	0	5490	18 209	0	0″—0′	5557	17 991	0
5394	18 534	211	5430	18 411	202	ν'_1	5610	17 820	171
5316	18 806	483	5350	18 686	477	ν'_2	5655	17 678	313
5254	19 027	704	5285	18 916	706	$\nu'_1 + \nu'_2$	5710	17 508	408
5194	19 247	924				$2\nu'_1 + \nu_2$	5810	17 211	780
5105	19 583	1260							
5042	19 828	1505				ν'_3	6065	16 483	1508
4976	20 090	1773					6193	16 143	1858
4920	20 315						6325	15 806	2185

Примечание. 1. Длина волны Å. 2. Волновые числа $см^{-1}$. 3. Расстояние со ответствующей полосы от 0″—0′ полосы, $см^{-1}$. 4. Интерпретация $\nu_1 = 220$; $\nu_2 = 480$ $\nu_3 = 1540$; $\nu'_1 = 220$; $\nu'_2 = 480$; $\nu'_3 = 1500$.

При охлаждении раствора до температуры жидкого азота флуоресцен ция резко ослабляется. Соединение (II) в бензоле имеет более краснук флуоресценцию при комнатной температуре (нач 5750 Å). При охлажде нии также наблюдается ослабление свечения. Вещество (III) имеет желто оранжевое свечение, при замораживании — красное, с меньшим ослабле нием, нежели у тиоиндиго. Отметим, что в бензольных растворах ни пр комнатной температуре, ни при температуре жидкого азота не наблюдается фосфоресценции.

Спиртовый раствор не обнаруживает при комнатной температуре за метной люминесценции. Охлаждение до температуры жидкого азота при водит к появлению свечения при возбуждении $\lambda = 313$, 365 mμ.

Вид и положение спектра флуоресценции в спирте (5500—5540 Å при температуре жидкого азота совпадает с флуоресценцией в бензол при комнатной температуре.

В *н*-углеводородах люминесценция заметна лишь при температуре жидкого азота. Спектры флуоресценции этих замороженных растворо обнаруживают тонкую вибрационную структуру. Наиболее четко вибра ционная структура проявляется в гексане и гептане, постепенно размыва ясь в более тяжелых углеводородах. Снятые в гексане и гептане спектры пог лощения в длинноволновой полосе обнаруживают аналогичную структуру

В использованных углеводородах спектры очень сходны и претерпевают лишь небольшие изменения. Расщепления полос на компоненты не на блюдается. Для такой молекулы, сложной по числу и природе входящих в нее атомов, полосы вибрационной структуры не так узки, как в слу чае ароматических углеводородов [2], антрахинона и его производных [3]

Спектр испускания тиоиндиго в гексане содержит 12 полос, разбитых на две подобные группы, в каждой из которых по шесть полос. Спектр поглощения также имеет двукратно повторенный вид. Первая полоса в флуоресценции совпадает с последней интенсивной полосой в поглощении и соответствует чисто электронному переходу (ν_{00} — 18 308 $см^{-1}$). В гексановом растворе в поглощении за 0—0 полосой прослеживаются на снимке две слабые антистоксовые линии. В спектре испускания даже на переэкспонированном снимке такие линии не проявляются. Положение этих слабых линий (определенное приблизительно) соответствует промежуточным значениям между длинами волн полос флуоресценции. Возможно, что это не истинные, а кажущиеся полосы, появляющиеся в результате наложения на непрерывный спектр лампы дискретных полос флуоресценции тиоиндиго.

В гептане спектр того же вида, но несколько сдвинутый в длинноволновую область (ν_{00} — 18 190 $см^{-1}$). Первая полоса несколько ослаблена.

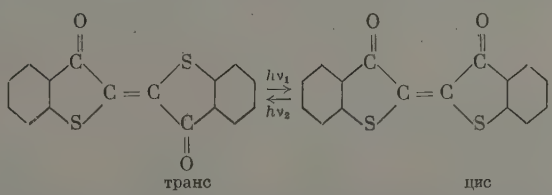
В октане и нонане спектры имеют примерно одинаковый вид и отличаются от гексанового большей размытостью; две первые полосы значительно ослаблены. Причем за 0—0 полосу нужно принять вторую полосу. Спектры поглощения в этих растворителях снять не удается.

Снятые в гексановом растворе соединения (II) и (III) при температуре жидкого азота дают спектры, по структуре несколько отличающиеся от (I) и лежащие в той же спектральной области.

Спектры флуоресценции тиоиндиго и его производных во всех исследованных растворителях лежат в одной и той же спектральной области, испытывая лишь незначительные смещения в зависимости от растворителя. Это свидетельствует об отсутствии сильного межмолекулярного взаимодействия, которое значительно влияло бы на положение электронных уровней. Взаимодействие со средой проявляется в основном в размытии колебательной структуры спектра (в случае бензола, спирта) и сильном ослаблении флуоресценции при комнатной температуре (спирт), вызванном преобладанием безызлучательных переходов.

Характер распределения интенсивности в спектре с довольно интенсивной 0 — 0 полосой свидетельствует о том, что в данном случае имеет место переход, разрешенный как по симметрии, так и по принципу Франка — Кондона.

Поэтому в вибрационной структуре должны преобладать полносимметричные частоты и их комбинации. В работе [4] исследовались флуоресценция и поглощение света бензольными растворами тиоиндиго и его производных. Ими было установлено, что флуоресцирует, как и в случае стильбена [5], лишь транс-форма. Равновесие между цис-транс-конфигурациями зависит от длины волны облучаемого света (фотоизомеризация):



Длинноволновая полоса поглощения цис-тиоиндиго в бензольном растворе (λ = 485 mμ) смещена относительно поглощения транс-формы (λ = 546 mμ) в коротковолновую сторону [4].

Таким образом, наблюдавшаяся нами в флуоресценции и поглощении электронная полоса с вибрационной структурой принадлежит транс-изомеру тиоиндиго, обладающего копланарной структурой и C_{2h} симметрией. Данный изомер обладает 27 полносимметричными колебаниями (при полном числе колебаний, равном 78). Однако наблюдаемый спектр

можно интерпретировать при помощи всего лишь трех частот:

$$\nu_1 = 220, \quad \nu_2 = 480, \quad \nu_3 = 1540\ см^{-1} \text{ в флуоресценции}$$
$$\nu_1 = 220, \quad \nu_2 = 480, \quad \nu_3 = 1500\ см^{-1} \text{ в поглощении}$$

Наиболее характерной для спектра является частота ν_3, которая проявляется даже в случае размытого спектра (в бензоле и спирте). Ее следует приписать валентному колебанию C = C группы, а наблюдаемый электронный переход возбуждению π-электрона в двойной связи этой группы. Электронный переход не может принадлежать возбуждению в карбонильной группе, поскольку в спектре не проявляется характеристическая частота ν_{CO}, равная 1650 в тиоиндиго [6], и спектр лишен особенностей, характерных для полосы >C=O группы. Он не связан также с бензольным кольцом, так как в спектре не проявляются наиболее характеристические полносимметричные частоты кольца. Частота 1535 $см^{-1}$ проявляется в спектре люминесценции стильбена [7] и трактуется как валентное колебание >C=C< группы.

Данная интерпретация электронного перехода и вибрационная структура спектра позволят детальней понять механизм упомянутой выше фотоизомеризации тиоиндиго. Положение возбужденного электронного уровня в тиоиндиго значительно снижено по сравнению со стильбеном [5, 7], что свидетельствует о большем сопряжении в тиоиндиго с бензольными кольцами через карбонильные группы и, возможно (частично), через атомы серы.

После нескольких дней стояния спиртового и *н*-углеводородных растворов тиоиндиго помимо флуоресценции обнаруживается еще (при охлаждении до температуры жидкого азота) зеленая фосфоресценция. В то время как флуоресценция возбуждается линиями $\lambda = 313$, 365, 546 mμ, фосфоресценция наиболее сильно возбуждается лишь линией 365 mμ, так что цвет люминесценции начинает зависеть от длины волны возбуждающего света (при возбуждении $\lambda = 365$ mμ светло-розовый, при $\lambda = 313$, 546 mμ оранжево-красный).

О природе обнаруженной более коротковолновой фосфоресценции (появляющейся лишь при низких температурах) нельзя пока дать окончательного заключения. Нам кажется наиболее вероятным, что она принадлежит *цис*-изомеру тиоиндиго, как это наблюдается и в случае стильбена [8]. При данном предположении легко объяснить и «аномальный» характер фосфоресценции и отличие ее области возбуждения от области возбуждения флуоресценции. Отсутствие структуры в спектре фосфоресценции и смещение полосы в коротковолновую область связано, по-видимому, с нарушением копланарности молекул (особенно в возбужденном состоянии, связанном с ослаблением в >C=C< второй связи и переходом в триплетное состояние).

Исследование хроматографически разделенных изомеров позволит уточнить этот вопрос.

В заключение отметим, что обнаруженная нами вибрационная структура в спектре флуоресценции тиоиндиго открывает новые возможности исследования структурных особенностей и процессов, протекающих в молекуле для важного класса тиоиндигоидных красителей.

Выводы

1. Получены низкотемпературные спектры флуоресценции и поглощения растворов тиоиндиго, 5,5′-диметилтиоиндиго, 6,6′-диэтокситиоиндиго.

2. Основная вибрационная разность (1540 $см^{-1}$ — в спектре флуоресценции, и 1500 $см^{-1}$ — в спектре поглощения) приписывается валентному колебанию $>C=C<$ группы.

3. Наблюдаемая флуоресценция и длинноволновое поглощение (с чисто электронным переходом ν_{0-0} — 18.308 $см^{-1}$ в гексане) принадлежат транс-изомеру молекулы тиоиндиго и обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом электрона хромофорной группы $>C=C<$, а не $n \rightarrow \pi^*$-переходом электронов «неподеленных» электронных пар атомов O и S.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила
30.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, Докл. АН СССР, 87, 935, 1952; Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 471, 1956.
2. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Л. А. Климова, Материалы X совещания по спектроскопии, 1, стр. 24, Львов, 1957.
3. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Р. Н. Нурмухаметов, Н. С. Докунихин, Докл. АН СССР, 120, 1242, 1958.
4. Rogers, Margerum, Wyman, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2464, 1957.
5. G. N. Lewis, D. Lipkin, Th. T. Magel. J. Amer. Chem. Soc., 62, 2973, 1940.
6. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Е. А. Грибова, Ж. физ. химии, 29, 867, 1955.
7. K. W. Hausse, R. Kuhn, E. Kuhn, Z. phys. Chem., B29, 417, 1935.
8. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, Москва, ИИЛ, 1951, стр. 359.

LUMINESCENCE OF THIOINDIGO AT LOW TEMPERATURES

R. N. Nurmukhametov, D. N. Shigorin and ***N. S. Dokunikhin*** *(Moscow)*

Summary

A photographic study has been made of the fluorescence spectra and of the long wave absorption bands of thioindigo and its two derivatives in solutions at 77°K. In hexane the spectra have been obtained with a well defined vibration structure. Vibration analysis has shown that the fluorescence and long wave length absorption of these molecules are due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of an electron in the $>C=C<$ group.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ ВОЛЬФРАМАТОВ

Р. Д. Шаповалова, Н. П. Михайлова и Я. И. Герасимов

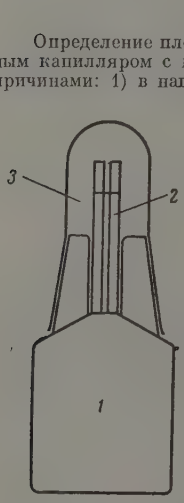
С целью изучения некоторых физических свойств вольфраматов, характеризующих взаимодействие элементов кристаллической решетки, и установления связи между термодинамическими характеристиками вещества и его строением, проводилось изучение плотности, магнитных и диэлектрических свойств ряда вольфраматов.

Объектами исследования являлись те же самые препараты вольфраматов, с которыми в нашей лаборатории проводились работы по определению термодинамических характеристик.

Были изучены плотности вольфраматов Mg, Ca, Ba, Zn, Fe, Mn, Co и Ni.

Экспериментальная часть

Определение плотности производилось в пикнометре (рис. 4), снабженном вставным капилляром с меткой *2* и колпачком *3*. Выбор метода обусловлен следующими причинами: 1) в нашем распоряжении имелись небольшие количества вольфраматов; 2) сравнительно большим удельным весом этих веществ; 3) весьма значительной мелкозернистостью образцов.



Градуировка пикнометра производилась по бидистиллированной воде. Внутренний диаметр вставного капилляра *2* 1,5—2 *мм*, поэтому объем жидкости в капилляре мал, а это значительно уменьшает ошибку опыта.

Точность взвешивания $\pm$ 0,0001 *г*.Определения велись при 25° в водяном ультратермостате ТС-15, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm$0,1°. Определение удельного веса веществ велось параллельно в двух-трех пикнометрах различного объема: 1,2, 1,7 и 4,3 *мл*. Совпадение результатов определений плотности в различных пикнометрах $\pm$ 0,003. В качестве рабочей жидкости применялся химически инертный по отношению к вольфраматам четыреххлористый углерод, обладающий значительным удельным весом и небольшим поверхностным натяжением. Четыреххлористый углерод предварительно сушился над $CaCl_2$ и перегонялся. В табл. 1 приведены наши данные по определению удельного веса CCl_4.

Использовалась следующая формула для вычисления:

$$D_{ж}^{25} = \frac{P_{ж} - P}{P_{H_2O} - P} \cdot D_{H_2O}^{25} - 0{,}0012,$$

где $P_{ж}$, P_{H_2O}, P — вес пикнометра с жидкостью, с водой и пустого; 0,0012— поправка на воздух. Порядок определения плотности следующий: чистый и сухой пустой пикнометр взвешивался на аналитических весах, загружался на $^1/_3$ объема (во избежание выброса при откачке) исследуемым вольфраматом, снова взвешивался, заливался на $^2/_3$ пикнометрической жидкостью (в данном случае CCl_4) и помещался в вакуумный эксикатор, куда ставился также стаканчик с CCl_4. Откачка производилась до прекращения выделения пузырьков газа из вещества и жидкости (10—30 мин.). Когда откачка прекращалась, пикнометр доливался жидкостью из стаканчика до краев, в шлиф вставлялся капилляр (так, чтобы в пикнометре не оставалось пузырьков воздуха) и пикнометр помещался в специальной проволочной корзиночке в ультратермостат, в котором он выдерживался 130 мин. Одновременно происходило испарение лишней жидкости с открытой поверхности капилляра. Как только уровень жидкости достигал метки, пикнометр покрывался пришлифованным колпачком, тщательно осушивался и взвешивался .

Плотность вещества вычислялась по формуле:

$$D = \frac{P_{\text{в}}}{P_{\text{выт. ж}}} \cdot D_{\text{ж}}^{25} + 0{,}0012.$$

Проводилось не менее трех параллельных определений. Полученные данные сравнивались с плотностями, вычисленными нами из рентгеновских данных. Значительные расхождения в величинах плотностей, полученных этими двумя путями, указывают, по-видимому, на дефекты кристаллической решетки веществ. Мы исследовали изменение плотности после повторных прокаливаний веществ при температуре 1000°*. Плотности при этом растут по мере увеличения длительности прокаливания. По-видимому, это связано с некоторым ростом зерен кристаллов и уменьшением числа трещин и вакантных узлов. Рентгенограммы же образцов остаются неизменными. Вычисление плотности из рентгеновских данных

Таблица 1

Рабочая жидкость	$D_{\text{ж}}^{25}$, опыт.	$D_{\text{ж}}^{25}$[1]
CCl_4	$1{,}586_0$	1,585
CCl_4	$1{,}584_8$	
CCl_4	$1{,}584_8$	
Среднее	1,585	

Таблица 2

Формула соединения	Рентгенографические данные	D, из рентгеновских данных	D^{25}, опыт.	D^{25}, после прокаливания
$MgWO_4$	$a = 4{,}68$ $b = 5{,}66$ $c = 4{,}92$ $\beta = 89°7'$	6,911	6,841	
$CaWO_4$	$a = 5{,}24$ $c = 11{,}38$	6,120	6,112	
$BaWO_4$	$a = 5{,}60$ $c = 12{,}69$	6,428	6,193	
$ZnWO_4$	$a = 4{,}68$ $b = 5{,}73$ $c = 4{,}95$ $\beta = 89°30'$	7,834	7,422	7,498 30 час.
$MnWO_4$	$a = 4{,}84$ $b = 5{,}76$ $c = 4{,}97$ $\beta = 89°07'$	7,261	7,135	
$FeWO_4$	$a = 4{,}70$ $b = 5{,}69$ $c = 4{,}93$ $\beta = 90°$	7,647	7,391	
$CoWO_4$	$a = 4{,}66$ $b = 5{,}69$ $c = 4{,}98$ $\beta = 90°$	7,713	7,278	7,425 8,5 час. 7,480 (24 час.)
$NiWO_4$	$a = 4{,}69$ $b = 5{,}66$ $c = 4{,}93$ $\beta = 89°40'$	7,778	7,670	7,686 (20 час.)

* Следует отметить, что вещества при получении также прокаливались при 1000° —10 час.

производилось по формуле:

$$D = \frac{nM}{N_A \cdot V} = 1{,}6602\,\frac{nM}{V},$$

где M — молекулярный вес вещества; V — объем элементарной ячейки; n — число молекул в элементарной ячейке; N_A — число Авогадро.

Выводы

Определены плотности восьми вольфраматов. Установлено, что плотности веществ растут с увеличением длительности прокаливания, приближаясь к предельному значению — величина плотности, вычисленной из рентгеновских данных.

Московский государственный университет
химический факультет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
31.12.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонштедт — Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов, М., 1951.

SOME PHYSICAL PROPERTIES OF TUNGSTATES

I. DETERMINATION OF THE DENSITIES OF TUNGSTATES

R. D. Shapovalova, N. P. Mikhailova and *Ya. I. Gerasimov* (*Moscow*)

Summary

The densities of 8 tungstates have been determined. It has been found that the densities of the substances increase with increasing duration of heat treatment, approaching a limiting value calculated from X-ray data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ

II. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ

А. В. Командин, Р. Д. Шаповалова и *Н. П. Михайлова*

Для установления структуры и характера межатомных связей в молекулах металлических вольфраматов необходимо знание дипольных моментов и диэлектрической проницаемости. Определение этих величин представляет значительные экспериментальные трудности вследствие нерастворимости вольфраматов в известных растворителях и практической невозможности получения указанных соединений в жидком или парообразном состоянии. Этим объясняется отсутствие в литературе данных по диэлектрическим свойствам вольфраматов.

Нами сделана попытка измерить иммерсионным методом диэлектрическую проницаемость вольфраматов в твердом состоянии, чтобы можно было вычислить поляризацию указанных соединений. В данной работе измерены диэлектрические проницаемости вольфраматов магния, кальция, бария, цинка, меди, марганца, железа, кобальта и никеля при 25° в твердом состоянии.

Экспериментальная часть

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся иммерсионный метод, подобный тому, которым пользовались в работах [1, 2]. В качестве стандартных жидкостей для твердых вольфраматов нами применялись смеси: бензол — ацетон и ацетон — вода. Диэлектрическая проницаемость измерялась при 25 ± 0,1° методом биений при частоте $1{,}72 \cdot 10^6$ *гц* на приборе, подобном описанному в работе одного из нас [3]. Точность измерений составляла ±2%. Для калибровки шкалы измерительного конденсатора прибора в качестве стандартных жидкостей применялись бензол, хлорбензол и ацетон. Их очистка и физические константы приведены в [3, 4]. Плотности вольфраматов определены ранее и взяты из работы [5]. Показатели преломления для вольфраматов кальция и марганца взяты из [6]. Общая поляризация твердых вольфраматов вычислялась по уравнению Дебая:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$$

а молярная рефракция для вольфраматов кальция и марганца по уравнению Лоренц-Лорентца:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость твердых вольфраматов при 25°; n — показатель преломления для линии натрия D; M — молекулярный вес вольфраматов; d — плотность твердых вольфраматов при 25°, пересчисленная на максимальную плотность воды при 4°; $P_{\text{общ}}$ — общая молярная поляризация по Дебаю; R_M — молярная рефрация. В литературе показатели преломления удалось найти только для двух вольфраматов: кальция и марганца, для которых нами и вычислены молярные рефракции.

Для остальных вольфраматов данные по показателям преломления в литературе отсутствуют.

Полученные данные приведены в таблице.

Как видно из таблицы, диэлектрическая проницаемость, характеризующая общую поляризацию, для всех изученных соединений одного и того

Диэлектрические свойства вольфраматов в твердом состоянии

Соединения	ε_{25}	d_4^{25}	$P_{общ}$	n_D^{20}	R_M
$MgWO_4$	20,7	6,841	34,6	—	—
$CaWO_4$	21,4	6,112	41,0	1,92	22,2
$BaWO_4$	20,5	6,193	53,9*	—	—
$ZnWO_4$	20,7	7,498	36,2	—	—
$CuWO_4$	19,9	7,238	37,1	—	—
$MnWO_4$	19,7	7,135	36,5	2,24	24,1
$FeWO_4$	19,6	7,391	35,4	—	—
$CoWO_4$	17,7	7,480	38,8	—	—
$NiWO_4$	19,7	7,686	34,4	—	—

* Несколько большая величина поляризации вольфрамата бария по сравнению с другими вольфраматами объясняется, по-видимому, меньшей точностью измерения ε_{BaWO_4} из-за быстрого оседания порошка $BaWO_4$.

же порядка и колеблется в пределах 20 единиц. Если предположить, что и показатели преломления изученных соединений, характеризующие электронную поляризацию, не должны между собой сильно отличаться и, подобно вольфраматам кальция и марганца, должны лежать в пределах двух единиц, то можно считать, что молярная рефракция для всех остальных соединений должна лежать в пределах 20—25 *см*³. Если сделать такое предположение, то, как видно из таблицы, общая поляризация для всех изученных соединений значительно превышает молярную рефракцию. Из этого можно заключить, что, по-видимому, кристаллы всех изученных вольфраматов построены по типу ионных кристаллов и разность между общей молярной поляризацией и молярной рефракцией представляет поляризацию ионного смещения.

Выводы

1. Измерены иммерсионным методом диэлектрические проницаемости при 25° в твердом состоянии для вольфраматов магния, кальция, бария, цинка, меди, марганца, железа, кобальта и никеля.

2. Для всех соединений вычислена общая поляризация по Дебаю для твердого кристаллического состояния.

3. Вычислена молярная рефракция для вольфраматов кальция и марганца в твердом состоянии.

4. Сделано заключение о том, что разность между общей поляризацией и молярной рефракцией представляет поляризацию ионного смещения.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
31.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Якшин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 77, 1945; М. М. Якшин и В. М. Езучевская, Изв. Сектора платины ИОНХ СССР; 29, 82, 94, 101, 1955.
2. J. L. Payley and H. Chessin, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3888, 1954.
3. А. В. Командин и А. К. Бонецкая, Ж. физ. химии, 28, 1113, 1954.
4. А. В. Командин и А. К. Бонецкая, Ж. физ. химии, **33**, 976, 1959.
5. Р. Д. Шаповалова, Н. П. Михайлова, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии.
6. Справочник химика, Госхимиздат, т. 2, 1951, стр. 982, 1002, 1029, 1031.

SOME PHYSICAL PROPERTIES OF TUNGSTATES

II. THE DIELECTRIC CONSTANTS AND POLARIZATION OF SOLID TUNGSTATES

A. V. Komandin, *R. D. Shapovalova* and *N. P. Mikhailova* (*Moscow*)

Summary

The dielectric constants of magnesium, calcium, barium, zinc, copper, manganese, ron, cobalt and nickel tungstates in the solid state at 25°C have been measured by an im-ersion method. For all compounds the total polarization for the solid crystalline tate has been calculated according to Debye's formula. The molar refraction has been alculated for calcium and manganese tungstates in the solid state. It has been concluded hat the difference between the total polarization and molar refraction is the polariza-ion of ionic shift.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РАСПАДА ИОНОВ АЛКОКСОНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. И. Цветкова, А. П. Фирсов и Н. М. Чирков

Наиболее общепринятая точка зрения на кислотный катализ заключается в том, что в кислотно-каталитических процессах превращению исходных реагирующих веществ в конечные продукты предшествует равновесная стадия их протонизации, и реакционноспособными частицами являются, собственно, протонизованные молекулы исходных веществ [1, 2]. Скорость превращения в конечные продукты в подобных процессах, очевидно, определяется концентрацией протонизованных молекул реагирующего вещества и их реакционной способностью. Для развития теории кислотного катализа существенное значение имеет изучение основности веществ, обусловливающей концентрацию протонизованных молекул, а также изучение реакционноспособности последних [3].

В ряде случаев экспериментально найденные зависимости констант скоростей от кислотности среды методом Гамметта [2] позволили подтвердить правильность принятых представлений, но подобный подход к изучению кислотно-каталитических реакций оказался недостаточным для суждения об истинной реакционной способности протонизованных форм реагентов вследствие того, что экспериментально определялись эффективные константы, включавшие в себя как истинную константу скорости лимитирующего акта превращения, так и термодинамическую константу основности исходного реагента [3, 4]. Только в отдельных частных случаях, когда удается достичь полной протонизации реагента, можно определить истинную константу [3].

Определение истинных констант возможно также в случаях, когда протонизации подвергаются достаточно сложные молекулы исходных реагирующих веществ, концентрацию протонизованных форм которых можно измерить спектроскопически. При помощи этого метода определены константы скоростей элементарных актов превращения протонизованных молекул бензоилмуравьиной и *о*-бензоилбензойной кислот [5].

Целью данной работы являлось определение истинных констант скоростей распада ионов алкоксония ряда алифатических спиртов: этилового, *н*-пропилового, изопропилового, *н*-бутилового, изобутилового и *трет*-бутилового, и, таким образом, выявление реакционной способности этих ионов. Для этого изучалась скорость образования галоидных алкилов для растворов HCl в безводных спиртах [7].

В этих растворах, так же как и в водно-спиртовых растворах кислот, наряду с молекулами спирта, HCl имеются ионы ROH_2^+, Cl' и ионные пары $ROH_2^+Cl^-$, образующиеся при протонизации спирта в соответствии с уравнением:

$$ROH + HCl \rightleftarrows ROH_2^+Cl' \rightleftarrows ROH_2^+ + Cl'. \qquad (1)$$

В связи с этим возможны несколько путей образования галоидных алкилов как с участием непротонизованных молекул спирта, так и путем дальнейшего превращения ионов алкоксония или ионных пар.

Однако на основании имеющихся в литературе данных [8, 9, 10] наи-олее вероятными представляются следующие механизмы реакции, в ко-орых активными промежуточными частицами являются ионы алкоксо-ия — свободные или входящие в ионную пару:

свободные ионы алкоксония

$$ROH_2^+ \rightarrow R^+ + H_2O \quad \text{(медленно)}; \tag{2}$$

$$R^+ + Cl' \rightarrow RCl \quad \text{(быстро)}; \tag{3}$$

$$ROH_2^+ + Cl \rightarrow RCl + H_2O; \tag{4}$$

ионы алкоксония, входящие в ионную пару

$$ROH_2^+Cl' \rightarrow RCl + H_2O. \tag{5}$$

ри протекании реакции по мономолекулярному механизму (2), выра-ение для скорости реакции по Бренстеду имеет следующий вид:

$$w_1 = k_1 a_{ROH_2^+} \frac{1}{f^{\neq}} = k_1 \frac{f_{ROH_2^+}}{f^{\neq}} c_{ROH_2^+}, \tag{6}$$

е k_1 — истинная константа скорости распада ионов ROH_2^+; $c_{ROH_2^+}$, $_{OH_2^+}$ — концентрация и активность этих ионов; $f_{ROH_2^+}$ и $f^{\neq}$ — коэффици-ты активности иона ROH_2^+ и активированного комплекса.

В отличие от рассмотренного, механизм (4) и (5) (3) являются бимоле-улярными.

Выражение для скорости реакции в этом случае может быть записано едующим образом:

$$w_2 = k_2 \frac{1}{f_2^{\neq}} a_{ROH_2^+} a_{Cl'} = k_2 \frac{f_{ROH_2^+} f_{Cl'}}{f_2^{\neq}} c_{ROH_2^+} c_{Cl'}. \tag{7}$$

алогичное выражение для скорости реакции получил Гиншельвуд [10], едположив, что роль активных промежуточных частиц при образовании лоидных алкилов играют ионные пары [механизм (5)]:

$$= k_3 a_{ROH_2^+Cl'} \frac{1}{f_3^{\neq}} = k_3 K_{\text{дисс}} a_{ROH_2^+} a_{Cl'} \frac{1}{f_3^{\neq}} = k_3 K_{\text{дисс}} \frac{f_{ROH_2^+} f_{Cl'}}{f_3^{\neq}} c_{ROH_2^+} c_{Cl'}, \tag{8}$$

е

$$K_{\text{дисс}} = \frac{a_{ROH_2^+} a_{Cl'}}{a_{ROH_2^+Cl'}}.$$

В спиртовых растворах кислот протонизации могут подвергаться толь-молекулы спирта. Следовательно, в отличие от водно-спиртовых рас-оров, где протонизуются молекулы воды и молекулы спирта, для спир-вых растворов справедливо равенство:

$$c_{ROH_2^+} = c_{Cl'} = \alpha c_{HCl}, \tag{9}$$

е c_{HCl} — стехиометрическая концентрация; α — степень диссоциации слоты.

Из литературных данных известно, что HCl в спиртовых раствора является сильной кислотой [11, 12] и, следовательно, при достаточн больших разведениях молекулы HCl в таких растворах практически пол ностью диссоциированы ($\alpha \approx 1$).

Очевидно, для разбавленных растворов

$$c_{ROH_2^+} = c_{Cl'} = c_{HCl}, \quad (10$$

т. е. можно положить, что концентрация протонизованных молекул спирт равна стехиометрической концентрации кислоты. Использовав это ра венство и приняв отношение $f_{ROH_2^+}/f^{\neq} = 1$ вследствие того, что ионы алк ксония и активированные комплексы имеют равные заряды и аналогич ные структуры, получим следующее выражение для w_1:

$$w_1 = k_1 c_{HCl}. \quad (11$$

Аналогичным образом, положив, что концентрация ионов ROH_2^+ и Cl равна стехиометрической концентрации кислоты, найдем

$$w_2 = k_2 \frac{f_{ROH_2^+} f_{Cl'}}{f_2^{\neq}} c_{HCl}^2 \quad (12$$

и

$$w_3 = k_3 K_{диcc} \frac{f_{ROH_2^+} f_{Cl'}}{f_3^{\neq}} c_{HCl}^2. \quad (13$$

Из приведенных выражений видно, что если галоидный алкил образуетс по механизмам (4) или (5), то скорость реакции будет иметь порядок п HCl, близкий к двум.

Наличие же первого порядка по HCl, очевидно, указывает на проте кание реакции по механизму (2), (3). Действительно, не вводя дополни тельных предположений, трудно представить себе какие-либо други пути образования галоидного алкила, приводящие к такой же зависи мости скорости от концентрации HCl.

При образовании галоидных алкилов по механизму (2), (3) лимити рующей является та же стадия [реакция [2)], которой определяется ско рость дегидратации спиртов в водных растворах кислот [4], а именно распад протонизованных молекул спирта. Однако при изучении скорост дегидратации спиртов в водно-кислотных растворах не удается опреде лить истинные скорости распада ионов ROH_2^+, так как концентраци протонизованных молекул спирта в таких средах остается неизвестной

Иначе обстоит дело, как это следует из изложенного, при изучени скоростей образования галоидных алкилов для растворов HCl в безвод ных спиртах. В этом случае протонизации подвергаются только молекул спирта, в связи с чем возможно определение концентрации ионов ROH_2 и, следовательно, истинных скоростей распада этих ионов в спиртовы средах.

Скорость образования галоидных алкилов в спиртовых растворах HC изучалась нами при различных концентрациях HCl (от 0,03 до 1,5 N в интервале 65—95°C.

Экспериментальная часть

Методика. Спирты этиловый, *н*-пропиловый, изопропиловый, *н*-бутиловый изобутиловый и *трет*-бутиловый, использовавшиеся при проведении опытов, предва рительно тщательно абсолютировались по методу, описанному в [13]. Растворы HC в спиртах различной концентрации готовили насыщением спирта газообразным HC

Исследование проводили с применением ампульной методики. Ампулы помещал в жидкостной термостат, температура в котором поддерживалась постоянной с точно

стью ±0,2°. Скорость реакции измеряли по убыли HCl. Для титрования применяли 0,02516 *N* раствор NaOH. В качестве индикатора использовали метилрот.

Степень превращения в большинстве опытов не превышала 0,2. Это позволяло исключить влияние изменения ионной силы и влияние воды, образующейся в ходе процесса, на скорость реакции, а также избежать подобных реакций, например, взаимодействия образующегося алкилхлорида со спиртом [8, 9, 10, 11]. Основными продуктами реакции при исследованных условиях являются соответствующие алкилхлориды.

Обсуждение результатов

Основное внимание нами было уделено исследованию зависимости скорости образования галоидных алкилов от начальной концентрации HCl в безводных спиртах, а также изучению зависимости скорости реакции от температуры. Результаты, полученные для растворов HCl в этиловом, *н*-пропиловом, изопропиловом, *н*-бутиловом и изобутиловом спиртах, приведены в табл. 1—6. В этих таблицах даны значения констант скоростей k_1, вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции для различных температур и различных начальных концентраций HCl.

Таблица 1

Этиловый спирт

t, °C	$k_1 \cdot 10^4$, мин.$^{-1}$		
	0,03070 *N*	0,06270 *N*	0,09390 *N*
65,0	1,49	1,95	2,30
70,0	2,91	—	4,26
77,1	—	8,86	9,62
85,0	19,1	22,6	23,8
90,0	35,4	39,9	42,5
E, *кал/моль*	31 000	29 700	28 800
k_0, сек.$^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{14}$	$4,85 \cdot 10^{13}$	$1,54 \cdot 10^{13}$

В таблицах также приведены вычисленные на основании полученных данных значения предэкспоненциальных множителей k_0 и величины энергий активации *E*.

Как видно из приведенных результатов, характер зависимости между скоростью образования галоидного алкила и начальной концентрацией HCl сложный.

Для большинства изученных спиртов при начальной концентрации HCl от 0,03 до 0,09 *N* мономолекулярная константа k_1 практически не зависит от HCl (см. данные для *н*-пропилового, *н*-бутилового, изобутилового и *трет*-бутилового спиртов). При дальнейшем повышении концентрации HCl наблюдается некоторое возрастание k_1, которое особенно заметно при наиболее низких из выбранных нами температур. Однако даже при 65—75° возрастание k_1 невелико.

Например, в случае *н*-бутилового спирта при повышении концентрации HCl от 0,03 до 1,5 *N* величина k_1 остается практически постоянной при 92,8° и возрастает в 1,7 раза при 65°. Таким образом из полученных результатов следует, что в условиях проведения опытов хлористые алкилы образуются преимущественно по схеме (2).

Таблица 2

***н*-Пропиловый спирт**

$k_1 \cdot 10^4$, мин.$^{-1}$

, °C	0,03220 *N*	0,06023 *N*	0,1072 *N*	0,2035 *N*	0,5135 *N*	0,7573 *N*	1,045 *N*	1,291 *N*
65,0	0,793	0,767	0,843				2,31	2,49
70,0	1,70	1,45	1,63	2,57	3,11	3,59	3,81	4,05
77,2	3,85	3,47	3,89	5,65		7,58		8,27
85,0	9,66			14,6	16,2	17,8	18,2	
92,8	24,3			32,0	34,4	36,2	37,0	38,9
л/моль	29 700	28 900	29 600	28 200	26 300	25 400	24 900	24 400
сек.$^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{13}$	$0,96 \cdot 10^{13}$	$1,08 \cdot 10^{13}$	$3,14 \cdot 10^{13}$	$2,87 \cdot 10^{11}$	$8,95 \cdot 10^{10}$	$4,49 \cdot 10^{10}$	$2,30 \cdot 10^{1}$
ал/моль	29 400±300							

Таблица 3

н-Бутиловый спирт

$k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$

t, °C	0,03110 N	0,06220 N	0,09344 N	0,2129 N	0,4486 N	0,6982 N	1,079 N	1,547 N
65,0		1,57	1,62	1,45	2,38	2,36	2,64	2,70
70,0	2,87	2,76	2,89	2,99	3,87	3,83	4,09	4,22
77,1	6,39	6,39	6,50	6,17	7,51	7,87	8,14	8,43
85,0	15,2	15,2	15,6	15,2	17,5	17,9	17,9	18,8
92,8	35,8	35,3	35,4	34,3		37,3	38,7	38,9
E, *кал/моль*	28 500	27 600	27 500	28 000	25 700	24 500	23 300	23 300
k_0, сек.$^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$3,35 \cdot 10^{12}$	$1,51 \cdot 10^{11}$	$2,67 \cdot 10^{10}$	$7,2 \cdot 10^{9}$	$5,3 \cdot 10^{9}$
$E_{ср}$, *кал/моль*	27 900±400							

Таблица 4

Изопротиловый спирт

$k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$

t, °C	0,03095 N	0,06018 N	0,08876 N	t, °C	1,015 N	1,321 N	2,578 N
70,0	1,27	1,30	1,40	65,0	1,05		1,30
77,1	2,48	2,65	2,93	70,0	1,61	1,81	2,33
85,0	8,24	8,38	8,05	77,1	3,97	3,95	
90,0	12,8	13,4	14,2	85,0	8,77	9,24	12,4
95,0	23,0	27,6	29,1	92,8	18,3	22,4	
E, *кал/моль*	29 600	30 800	30 500	E, *кал/моль*	26 100	27 500	27 000
k_0, сек.$^{-1}$,	$4,15 \cdot 10^{13}$	$4,22 \cdot 10^{13}$	$2,06 \cdot 10^{13}$	k_0, сек.$^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	$5,8 \cdot 10^{1}$
$E_{ср}$, *кал/моль*	30300±500						

Таблица 5

Изобутиловый спирт

$k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$

t, °C	0,02828 N	0,05993 N	0,08705 N	0,4453 N	0,6788 N	1,012 N	1,353 N
75,0	1,16	1,26	1,19	1,11	1,14	1,19	1,36
70,0	1,87	2,08	1,91	1,93	2,14	2,06	2,15
85,0	2,69		3,24	3,30	3,29	3,30	3,53
90,0	4,95	4,95	5,19	5,20	5,40	5,36	5,74
96,0	8,77	9,28	9,70	9,75	10,1	10,1	10,1
E, *кал/моль*	24 500	24 500	26 000	26 300	26 400	26 400	25 200
k_0, сек.$^{-1}$	$4,94 \cdot 10^{9}$	$5,5 \cdot 10^{9}$	$4,00 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,1 \cdot 10^{10}$	$4,1 \cdot 10^{10}$	$4,4 \cdot 10^{1}$

Некоторое возрастание k_1 с повышением концентрации HCl, скоре всего, обусловлено тем, что при повышении концентрации HCl и пони жении температуры увеличивается доля галоидного алкила, образующего ся по механизмам (4) или (5). Этот путь реакции, вероятно, становитс основным при дальнейшем понижении температуры и повышении кон центрации HCl, чем, по-видимому, объясняются имеющиеся в литератур указания на бимолекулярный характер реакции [8, 9, 14].

Постоянство мономолекулярной константы скорости, наблюдавшееся для разбавленных растворов HCl в *н*-пропиловом, изопропиловом *н*-бутиловом, изобутиловом и *трет*-бутиловом спиртах, свидетельстве

том, что при этих условиях галоидный алкил практически полностью разуется по механизму (2), (3). Только для этилового спирта даже при льших разбавлениях (0,03—0,09 N растворы) не полностью исключается разование C_2H_5Cl по механизмам) и (5), так как в этом случае и для збавленных растворов наблюдается которое возрастание k_1 (см табл.1).

Однако рост k_1 небольшой, и, едовательно, основная часть галоного алкила в этом случае (осонно для 0,03 N раствора) также разуется по механизму, выраженму уравнениями (2), (3), в котором акцией, имитирующей скорость оцесса, является распад протонированных молекул спирта. Концентция ионов ROH^+_2 в таких растворх, как очевидно из изложенного нее, практически равна стехиометческой концентрации HCl.

Таблица 6

Третичный бутиловый спирт
$k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$

t, °C	0,02828 N	0,9968 N
60,0	3,15	3,88
64,8	6,75	6,85
70,0	10,2	15,4
75,0	22,4	25,8
80,0	36,1	
E, *кал/моль*	28 200	29 500
k_0, сек.$^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{13}$	$4,9 \cdot 10^{13}$
$E_{ср}$, *кал/моль*	28800±600	

Таким образом на основании полученных данных представляется возжным сравнение скоростей распада ионов, образующихся при пронизации различных спиртов, а также вычисление предэкспоненциальх множителей и величин энергии активации этого процесса.

Таблица 7

Значения констант (при 70°), предэкспоненциальных множителей и величин энергий активации распада протонизованных молекул различных спиртов

Спирт	$k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$, (70°) 2,91	k_0, сек.$^{-1}$	E, *кал/моль*
C_2H_5OH	2,91	$2,54 \cdot 10^{14}$	31 000
н-C_3H_7OH	1,7	$1,06 \cdot 10^{13}$	29 400
н-C_4H_9OH	2,87	$2,80 \cdot 10^{12}$	27 900
изо-C_3H_7OH	1,27	$4,15 \cdot 10^{13}$	30 300
трет-C_4H_9OH	10,02	$4,0 \cdot 10^{13}$	28 800
изо-C_4H_9OH		$4,9 \cdot 10^{9}$	24 500

В табл. 7 приведены значения мономолекулярных констант для 70°, чины предэкспоненциальных множителей и энергий активации, пада протонизованных молекул различных спиртов. Следует отметить, значения k_1, k_0 и E, найденные для изобутилового спирта, возможно, ьзя рассматривать как характеризующие скорость распада ионов $C_4H_9OH^+_2$. При исследовании растворов HCl в этом спирте отмечено азование смеси изомерных галоидоалкилов, а следовательно, приенные выше схемы не описывают полностью реакции, протекающие ой системе. Для всех других изученных спиртов найденные величины k_0 и E характеризуют, очевидно, скорость распада соответствующих ов ROH^+_2.

Таким образом из полученных данных следует, что предэкспоненциаль множители для распада ионов $C_2H_5OH^+_2$, $C_3H_7OH^+_2$, $C_4H_9OH^+_2$, $(CH_3)_2CHOH^+_2$ и $(CH_3)_3COH^+_2$ имеют значения от $2,8 \cdot 10^{12}$ до $2,5 \cdot 10^{14}$ сек.$^{-1}$, оказались близкими к теоретическому значению для мономолекуных реакций. Энергии активации для распада этих ионов, как видно абл. 7, лежат в пределах 28 000—31 000 *кал/моль*. При одинаковой пературе значения констант скоростей для изученных спиртов отлиться не более чем в 10 раз (см. табл. 7).

Так, например, при 70° скорость распада иона $(CH_3)_3COH^+_2$ боль скорости распада протонизованных молекул изопропилового спирта пр близительно в 8 раз.

Интересно, что при дегидратации этих спиртов в водных раствор кислот наблюдается значительно более резкое различие в скоростях пр цесса. Так, например, при одинаковом давлении, кислотности среды температуре скорость дегидратации *трет*-бутилового спирта боль приблизительно в 500 раз [5]. Наблюдающееся различие в скорост образования олефинов при разложении спиртов водными растворами к лот не может быть объяснено только различной скоростью реакции де дратации ионов, которая является лимитирующей стадией также в эт процессах. Действительно, из полученных данных следует, что различ в скоростях распада ионов, образующихся при протонизации спирто невелико и не может объяснить различную скорость дегидратации спи тов. Скорости дегидратации спиртов в водных растворах кислот отл чаются значительно, вероятно, потому, что различна степень их прот низации, т. е. сравнение скоростей производится при различн концентрации реагирующих частиц.

Следует отметить, что при сравнении реакционной способности ион ROH^+_2 нами сопоставлялись данные, полученные не для одного и того растворителя, а в каждом случае растворителем являлся исследуем спирт. В связи с этим представляется интересным в дальнейшем изучен скоростей распада протонизованных молекул спирта в едином раствор теле и исследование влияния среды на скорость их распада.

Однако уже на основании полученных результатов можно полагат что влияние среды на скорость этих процессов невелико, даже при пер ходе от водных сред к спиртовым. Так, приблизительная оценка, котор может быть сделана на основании имеющихся данных, показывает, ч величины энергий активации дегидратации ионов ROH^+_2 в водных ра творах отличаются от найденных нами значений для спиртовых сред более чем на 1—2 *ккал/моль*. В самом деле, энергия активации дегидрат ции протонизированных молекул спирта в водных растворах может бы найдена из соотношения *

$$E = E_{\text{набл}} + Q,$$

* Соотношение $E_{\text{ист}} = E_{\text{наб}} + Q$ получено следующим образом.

При дегидратации спирта в водно-кислотных средах в не слишком концентр рованных растворах кислоты только часть молекул спирта подвергается протон зации, что выражается уравнениями:

$$ROH + H^+ \overset{K_p}{\rightleftarrows} ROH_2^+,$$

$$ROH_2^+ \overset{k_1}{\rightarrow} R^+ + H_2O,$$

где

$$K_p = \frac{a_{ROH_2^+}}{a_{ROH} a_{H^+}}.$$

Лимитирующим актом дегидратации спирта является распад иона алкоксон

$$w = k_1 [ROH_2^+].$$

Согласно уравнению (б)

$$[ROH_2^+] = k_p \frac{a_{ROH} a_{H^+}}{f_{ROH_2^+}} = k_p h_0 [ROH],$$

где $h_0 = \frac{f_{ROH}}{f_{ROH_2^+}} a_{H^+}$ — функция кислотности среды. Подставляя (г) в (в), получ

$$w = k_1 K_p h [ROH] = k_{\text{наб}} h_0 [ROH],$$

$$k_{\text{наб}} = k_1 K_p = Ae^{(E_{\text{ист}} - Q)/RT} = Ae^{-E_{\text{наб}}/RT},$$

где Q — теплота протонизации спирта

Таким образом $E_{\text{ист}} = E_{\text{наб}} + Q$.

де $E_{набл}$ — наблюдаемая энергия активации при дегидратации спиртов одными растворами кислот; Q — теплота реакции протонизации спирта. з этого соотношения, использовав имеющиеся данные по величинам нергий активации дегидратации спиртов водными растворами кислот 4,5 *ккал/моль* для *трет*-бутилового спирта [16] и 34,5—35 *ккал/моль* я изопропилового спирта [4]) и приняв, что теплоты реакции лежат пределах от —5 до —6 *ккал/моль* [17, 18], найдем, что при дегидратации ротонизованных молекул спирта в водных растворах величины энерй активации E приблизительно равны 29—30 *ккал/моль*, т. е. не отлиются существенно от найденных нами значений для спиртовых сред.

Выводы

1. Изучены скорости образования галоидных алкилов при 65—95° я 0,03—1,5 N растворов HCl в безводных этиловом, *н*-пропиловом, опропиловом, *н*-бутиловом, изобутиловом и *трет*-бутиловом спиртах.
2. Установлено, что при исследованных температурах и при начальной онцентрации HCl от 0,03 до 0,09 N галоидные алкилы образуются, авным образом, по мономолекулярному механизму.
3. На основании полученных данных определены истинные константы орости дегидратации ионов: $C_2H_5OH_2^+$, *н*-$C_3H_7OH_2^+$, *изо*-$C_3H_7OH^+{}_2$, $C_4H_9OH_2^+$, $(CH_3)_3COH_2^+$.
4. Показано, что скорости дегидратации этих ионов отличаются не лее чем в 10 раз, предэксп ненциальные множители имеют значения $2{,}5 \cdot 10^{12}$ до $2{,}8 \cdot 10^{14}$ сек.$^{-1}$, а величины энергий активации лежат в пределах 28 000—31 000 *кал/моль*.
5. Показано, что резкое различие в скоростях, наблюдающееся при гидратации спиртов водными растворами кислот, не может быть объясно только различной реакционной способностью протонизованных мокул спирта, а в значительной мере определяется различной основноью спиртов, т. е. параметрами термодинамического, а не кинетического рактера.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
5.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований. Госхимиздат, 1949, стр. 100, 180.
L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, London, 1940
Н. М. Чирков, Тр. Всесоюзной конференции по катализу, 1959.
Н. М. Чирков, М. И. Винник, С. Г. Энтелис, В. И. Цветкова, Тр. Всесоюзной конференции по кинетике и катализу, 1955.
М. И. Винник, Р. С. Рябова, Докл. АН СССР, 117, № 6, 1957.
В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков. Докл. АН СССР, 124, № 1, 1959.
S. Kilpi, Z. phys. Chem., 141A, 424, 1929; 166A, 285, 1933.
E. Grunwald, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2051, 1947.
C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 599, 1938.
J. Bezman, F. Verhoek, J. Amer. Chem. Soc., 1330, 1945.
E. Braude, J. Chem. Soc., 1971, 1948.
H. Lund, J. Bierrum, Ber., 64, 210, 1931.
G. Bennett, F. Reynolds, J. Chem. Soc, 131, 1935.
В. И. Цветкова, Кандидатская диссертация, ИХФ, Москва, 1956.
J. Dostrowsky, F. S. Klein, J. Chem. Soc., p. 791, 1955.
A. T. Williamson, C. N. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc., 30, 1145, 1934.
H. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 61, 254, 1939.
В. Н. Кондратьев, Н. Д. Соколов, Ж. физ. химии, 29, 1955, стр. 1265.

DETERMINATION OF THE TRUE RATE CONSTANTS OF DECOMPOSITION IONS OF ALKOXONIUM IN THE INTERACTION BETWEEN ALIPHATIC ALCOHOLS AN HYDROGEN CHLORIDE

V. I. Tsvetkova, *A. P. Firsov* and *N. M. Chirkov* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the rates of formation of alkyl halides at 65—95°C in 0.03-1.5 *N* HCl solutions in anhydrous ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl and tert. but alcohols. It has been found that at the above temperatures and for initial HCl concentratio 0.03 to 0.09 *N* the alkyl halides form mainly according to a monomolecular mechanis in which the limiting step is dehydration of the alkoxonium ion. In the region of higher co centrations a bimolecular mechanism prevails. On the basis of the results obtained t true rate constants of dehydration of the alkoxonium ions $C_2H_5OH_2^+$, *n*-$C_3H_7OH_2$ *iso*-$C_3H_7OH_2^+$, *n*-$C_4H_9OH_2^+$ and $(CH_3)_3COH_2^+$ have been determined. The rates dehydration of the ions do not differ by more than 10 fold, the frequency factor vari from $2.5 \cdot 10^{12}$ to $2.8 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} and the values of the activation energies lie within t limits of 28000—31000 cal/mole.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПАССИВИРОВАНИЯ ЦИНКА В ХРОМОВОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Э. И. Левитина

Поведение цинка в растворах солей шестивалентного хрома обнаруживает ряд особенностей. Так, в чистых растворах бихромата натрия и хромового ангидрида при длительном времени выдержки и температурах от комнатной до температуры кипения на цинке не образуется видимых глазом защитных пленок. Растворение металла происходит с едва заметной скоростью, хотя кислотность меняется от pH = 3,8 для раствора, содержащего, например, 200 *г/л* бихромата натрия, до pH ~0,5 для раствора, содержащего 200 *г/л* хромового ангидрида.

При подкислении раствора бихромата натрия серной кислотой до значения pH~2 картина резко меняется. Цинк начинает быстро переходить в раствор, а на его поверхности образуются интерференционно окрашенные пленки значительной толщины. В еще более кислых растворах наблюдается бурное растворение цинка без образования на его поверхности защитных пленок. Во всех случаях растворение металла сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в растворе до трехвалентного.

Способность цинка пассивироваться в хромовокислых растворах используется на практике для повышения его коррозионной стойкости. Чаще всего с этой целью применяют растворы бихромата натрия, подкисленные серной кислотой.

Несмотря на большое число работ, основные закономерности роста пассивирующих пленок изучены недостаточно полно. В опубликованных работах приводятся или результаты химического анализа образующихся пленок, или зависимость скорости роста их от концентрации серной кислоты в растворе [1—5]. При этом не учитывается, что изменение содержания серной кислоты влечет за собой одновременное изменение кислотности и концентрации ионов SO_4 в растворе. Оба эти фактора, как показали опыты, существенно влияют на кинетику роста пленки. В литературе не обсуждается также вопрос о влиянии на этот процесс соединений трехвалентного хрома.

В настоящей работе изучено влияние на процесс пассивирования цинка в хромовокислых растворах, независимо друг от друга, концентрации ионов SO_4, кислотности раствора, концентрации трехвалентного хрома, температуры раствора и некоторых других факторов.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов использовались стальные образцы в виде пластинок толщиной 1,5 *мм*. Площадь поверхности одного образца во всех опытах равнялась 30 *см*². Образцы покрывались цинком в цианистой ванне. Толщина слоя цинка составляла 5μ.

В опытах определялся вес пленки и общее количество окислившегося металла. Вес пленки находился из изменения веса образцов после удаления пленки последовательно в двух растворах: сначала в растворе, содержащем 200 *г/л* едкого натра при комнатной температуре в течение одной минуты, и затем в растворе, содержащем 200 *г/л* хромового ангидрида при температуре кипения также в течение одной минуты. Разность между весом образца до нанесения пленки и после ее растворения характеризовала количество окислившегося металла. Взвешивание производилось на аналитических весах с точностью ± 0,1 *мг*.

Влияние концентрации ионов SO_4 и кислотности раствора. В табл. 1 показано влияние концентрации ионов SO_4 на вес пассивирующей пленки и количество окислившегося металла. Растворы содержали 200 *г/л* бихромата натрия и различные количества сернокислого натрия. Все растворы имели одинаковую кислотность (pH = 1,2), что достигалось введением в них хромового ангидрида. Время выдержки образцов в пассивирующих растворах составляло 5 мин. Введение сернокислого натрия, естественно, не изменяло кислотности раствора.

Таблица 1

Влияние концентрации сернокислого натрия на кинетику роста пассивирующей пленки на цинке

Содержание сульфата натрия (кристаллического), *г*	Вес пленки, *мг*	Количество окислившегося металла, *мг*	Окраска пленки
0	0	0,3	Поверхность металла без видимых изменений
2	0,2	3,6	Светло-желтая
5	8,9	8,4	Радужная с преобладанием желтой
10	10,0	9,8	Темно-коричневая

В табл. 2 приведены экспериментальные данные, характеризующие влияние кислотности раствора на рост пленки при постоянной концентрации ионов SO_4. Раствор содержал 200 *г/л* бихромата натрия и 10 *г/л* сульфата натрия (кристаллического). Требуемая кислотность достигалась введением в раствор определенного количества хромового ангидрида. Время выдержки составляло 5 мин.

Таблица 2

Влияние кислотности раствора на кинетику роста пассивирующей пленки на цинке

Время, мин.	pH = 2,1		pH = 1,2	
	Вес пленки, *мг*	Окраска пленки	Вес пленки, *мг*	Окраска пленки
2	0,5	Поверхность металла без видимых изменений	6,4	Латунно-желтая
5	1	Светло-желтая	10	Темно-коричневая
15	2	Серо-желтая	21	Темная, фиолетово-коричневая

Таким образом толщина защитной пленки на цинке возрастает как при увеличении кислотности раствора при постоянном содержании ионов SO_4, так и при увеличении их концентрации при постоянной кислотности раствора. В этом отношении поведение цинка аналогично поведению магния [6].

Ионы SO_4 играют существенную роль в процессе образования пассивирующих слоев на цинке. Вероятно, они принимают участие в построении защитной пленки, определяя ее свойства и состав, так же как и в случае выделения металлического хрома из растворов хромовой кислоты [7].

Специфической способностью активировать процесс роста защитной пленки на цинке обладают не только сульфаты, но также и хлориды.

итраты и фосфаты в растворах бихромата натрия и хромового ангидрида ких свойств не обнаруживают.

При одновременном увеличении содержания ионов SO_4^{2-} и росте кислотсти раствора наблюдается любопытное явление. Вес пленки вначале стет, достигая максимума, а затем падает.

На рис. 1 приведена зависимость веса образующейся пленки и кочества окислившегося металла для растворов бихромата натрия, имеюх различное содержание серной слоты. Данные относятся к раство, содержащему 200 *г/л* бихромата трия. Время выдержки в растворе ставляло 30 сек. Аналогичные зависимости, как указывалось выше, иводятся в ряде работ в виде сейства кривых, характеризующих менение веса пленки и количества исливщегося металла в зависимо от времени для растворов, содерщих различные количества серной слоты [5].

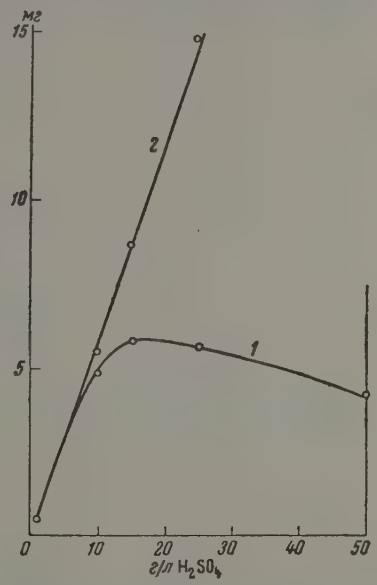


Рис. 1. Рост пленки в зависимости от концентрации серной кислоты: *1* — вес пленки; *2* —общее количество окислившегося металла. Раствор содержит 200 *г/л* бихромата натрия. Время выдержки в растворе 30 сек.

Наблюдаемую зависимость можно олковать следующим образом. сласно литературным данным пасвирующая пленка, образующаяся цинке в хромовокислых раство, состоит из хроматов хрома, в или иной мере гидратированных . Образование пленки связано с еходом цинка в раствор и одновреным восстановлением шестивалтных соединений хрома в трехвалтные. При этом вблизи поверхно металла кислотность раствора жается настолько, что становится можным выделение труднорастримых соединений шести- и трехлентного хрома, образующих пленку. В чистом растворе бихромата рия скорость растворения цинка очень мала, так же как мала и растримость трехвалентных соединений хрома. В результате этого на ке образуется пассивирующая пленка весьма малой толщины. При кислении раствора и обязательном присутствии ионов SO_4 скорость творения металла увеличивается. Одновременно возрастает и раствость трехвалентных соединений хрома, и, следовательно, создаются овия для образования пленок большой толщины. Этот факт обусловлит начальное увеличение толщины пленки при увеличении содержания ной кислоты в растворе (восходящая ветвь кривой *1* на рис. 1). Нисходая ветвь кривой связана с резким возрастанием растворимости трехлентных соединений хрома и вещества, образующего пленку, при дальшем увеличении кислотности раствора. Как видно из рисунка, раствоие металла идет практически без всякого торможения; при содержании растворе 50 *г/л* серной кислоты вес пленки составляет 4,3 *мг*, а колитво окислившегося металла достигает 28 *мг*.

Влияние трехвалентного хрома. До настоящего мени в литературе не нашел освещения вопрос о влиянии соединений валентного хрома на кинетику роста пассивирующей пленки на цинке. кду тем влияние это должно быть весьма сильным, так как пленка азуется в результате реакций, протекающих в растворе вблизи поверхти металла, и в состав ее входят соединения трехвалентного хрома.

Действительно, опыты показали, что при одинаковой кислотнос раствора и одинаковым содержании ионов SO_4 толщина пассивирующ пленки на цинке оказывается значительно больше в растворе, содержащ трехвалентный хром , нежели в растворе, не содержащем соединений тре валентного хрома.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние трехвален ных соединений хрома на вес образующейся пленки и количество окисли

Таблица 3

Влияние трехвалентного хрома на кинетику роста пассивирующей пленки на цинке

Раствор	Состав раствора	Вес пленки, *мг*	Количество окислившегося металла, *мг*	Окраска пленки
1	200 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$, 50*г/л* $KCr(SO_4)_2$	5,4	3,4	Темно-желтая
2	200 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$, Na_2SO_4, CrO_3	2,2	1,7	Радужная

шегося металла. В раствор 1 вводилось 50 *г/л* хромовых квасцов. Значен pH растворов, с которыми проводились опыты, равнялось 2,3. Одинак вая кислотность достигалась введением в раствор 2 определенного кол чества хромового ангидрида. Содерж ние SO_4 было одинаковым в обо растворах; с этой целью в раствор вводилось рассчитанное количест ернокислого натрия. Время выдерж в растворах составляло 5 мин.

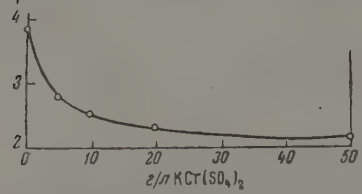


Рис. 2. Изменение кислотности раствора бихромата натрия при введении хромовых квасцов. Раствор содержит 200 *г/л* бихромата натрия

Влияние трехвалентного хрома мо но наблюдать только в присутств в растворе ионов SO_4. Если при товить раствор, содержащий 200 бихромата натрия, и ввести в не трехвалентный хром в виде свежепр готовленного отмытого осадка гидра окиси хрома в таком количест чтобы его содержание соответствовало содержанию трехвалентного хро в растворе 1, то при одинаковой кислотности (pH = 2,3) на поверхнос металла не образуется видимой глазом защитной пленки. Количест окислившегося металла при том же времени выдержки составит 0,4 а вес пленки 0,2 *мг*.

При увеличении концентрации трехвалентного хрома при сохр нении постоянной концентрации ионов SO_4, наблюдается увеличен веса образующейся пленки и общего количества окислившегося металл

Растворы смесей шести- и трехвалентного хрома, как показали опыт обнаруживают весьма своеобразные свойства.

На рис. 2 представлены результаты определения кислотности раств ров, содержащих 200 *г/л* бихромата натрия и различное количество хр мовых квасцов. Определение кислотности производилось стеклянны электродом при непрерывном перемешивании раствора. Из рисунка видн что pH изменяется от 3,8 до 2,2 при введении в раствор 50 *г/л* хромовы квасцов. Значение pH свежеприготовленного раствора хромовых квасц существенно выше 2,2.

Подкисление раствора бихромата натрия при введении в него хром вых квасцов, идет, вероятно, за счет образования в растворе хромата хр

ма и освобождения серной кислоты по реакции:

$$Na_2Cr_2O_7 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Na_2CrO_4 + Cr_2O_3 \cdot CrO_3 + 3H_2SO_4.$$

Растворы бихромата натрия с хромовыми квасцами обладают буферной емкостью, значительно превышающей емкость растворов бихромата натрия одинаковой кислотности, содержащих такое же количество ионов SO_4, но не имеющих в своем составе трехвалентного хрома. Одинаковая исходная кислотность достигалась введением хромового ангидрида в раствор, не содержащий трехвалентного хрома. Для создания одинаковой концентрации ионов SO_4 в этот раствор вводился, кроме того, сернокислый натрий.

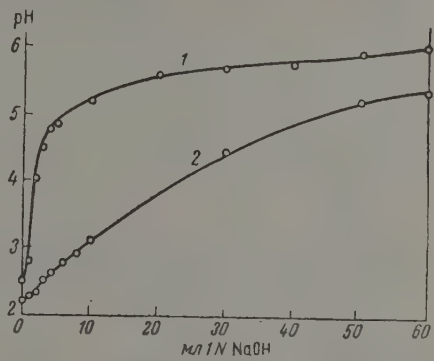


Рис. 3. Характеристика буферной емкости растворов, содержащих: *1* — 200 *г/л* бихромата натрия и сульфат натрия; *2* — 200 *г/л* бихромата натрия и 50 *г/л* хромовых квасцов

На рис. 3 показана кривая титрования таких растворов 1 *N* растворам едкого натра.

В процессе образования пленки, как указывалось ранее, кислотность раствора вблизи поверхности металла сильно падает. Этот факт, с одной стороны, обусловливает возможность образования защитной пленки, а с другой — резко тормозит скорость растворения металла, что затрудняет дальнейший рост пленки в толщину. Повышенная буферная емкость растворов, содержащих трехвалентный хром, создает условия для образования более толстых пленок.

Трехвалентный хром, имеющийся в растворе, принимает непосредственное участие в построении защитной пленки, поскольку вес пленки в таких растворах всегда превышает количество окислившегося металла. В растворах бихромата натрия с серной кислотой количество окислившегося металла, как правило, значительно больше веса пленки.

Влияние введения трехвалентного хрома зависит от кислотности раствора: оно резко проявляется при значении pH раствора ~2 и выше. В растворах со значением pH = 1 и ниже влияние его на вес пленки и количество окислившегося металла значительно меньше вследствие резкого увеличения растворимости соединений трехвалентного хрома.

Растворы бихромата натрия, содержащие трехвалентный хром, например, в виде хромовых квасцов, представляют интерес для практического использования [8].

Свойства пленки. При рассмотрении образцов пассивированного цинка под микроскопом даже при большом увеличении не удается сделать никакого определенного заключения о строении пленки. При нагреве пассивированных образцов в воде при температуре 50° пленка растрескивается.

Растрескивание более толстых пленок в горячей воде можно наблюдать невооруженным глазом. Пленки теряют связь с металлом также и при нагреве на воздухе, но в значительно меньшей степени, чем при нагреве в воде.

Уменьшение защитных свойств пассивирующей пленки при промывке в горячей воде, отмечаемое в литературе, связано, вероятно, с дегидратацией, вызывающей объемные изменения в ней. Такое предположение было высказано в работе Кларка и Эндрью [3]. Обычно этот факт связывали

только с потерей пленкой растворимых соединений шестивалентного хрома [1, 4].

Влияние температуры. Изложенные экспериментальные данные относятся к опытам, проводившимся при комнатной температуре. Повышение температуры раствора существенно меняет картину роста пленки. На рис. 4 и 5 приведены кривые, характеризующие соответственно вес пленки и количество окислившегося металла в зависимости от температуры раствора. Данные относятся к раствору, содержащему 200 *г/л* бихромата натрия и 50 *г/л* хромовых квасцов. Значение pH раствора равнялось 2,1.

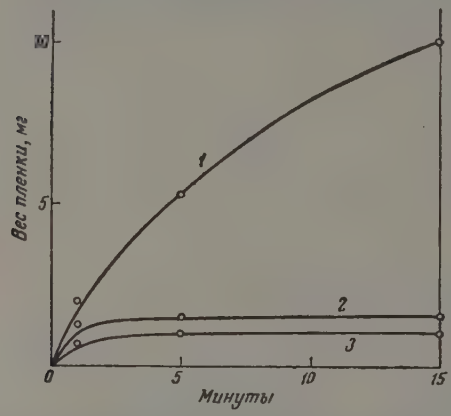


Рис. 4. Рост пленки в зависимости от температуры раствора: *1* — 18°; *2* — 50°; *3* — 75°, 100°. Раствор содержит 200 *г/л* бихромата натрия и 50 *г/л* хромовых квасцов; pH = 2,1

Опыты показывают, таким образом, что при повышении температуры раствора резко уменьшается толщина образующейся пленки и количество окислившегося металла. Аналогичные закономерности наблюдаются и при pH = 1,2 для растворов, как содержащих, так и не содержащих трехвалентный хром.

В обоих растворах, по-видимому, при повышении температуры раствора на поверхности металла образуются пленки, состоящие из негидратированных продуктов реакции. Если в растворе имеется трехвалентный хром, принимающий участие в построении защитной пленки, то эффект пассивирования проявляется уже при 50°, тогда как в растворах, не содержащих трехвалентного хрома, при 50° наблюдается еще увеличение толщины образующейся пленки, и лишь при 75° толщина ее резко падает.

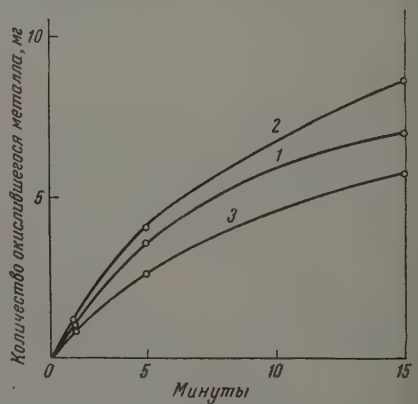


Рис. 5. Количество окислившегося металла в зависимости от температуры раствора: *1* — 18°; *2* — 50°, 75°; *3* — 100° (условия см. рис. 4)

При повышенных температурах меняется, очевидно, и механизм роста пленки. Если при комнатной температуре процесс выделения гелеобразного осадка из раствора идет вяло и пленки достигают значительной толщины, то при повышенной температуре процесс кристаллизации вещества пленки идет быстро и образуются компактные пленки малой толщины, сильно тормозящие собственный дальнейший рост.

Если в раствор бихромата натрия вместо SO_4 ввести ионы Cl, то можно наблюдать рост пленок значительной толщины и при повышенной температуре вплоть до температуры кипения. Для объяснения этого факта требуется дальнейшая экспериментальная работа.

Выводы

1. Рост пассивирующей пленки на цинке в хромовокислых растворах определяется кислотностью раствора, концентрацией ионов SO_4 и концентрацией трехвалентного хрома.

2. При повышении кислотности раствора и наличии ионов SO_4 увеличивается растворимость трехвалентных соединений хрома, и толщина образующейся пленки возрастает. При дальнейшем повышении кислотности толщина пленки уменьшается вследствие сильного возрастания растворимости соединений трехвалентного хрома. Влияние ионов SO_4 является специфическим. Вероятно, они принимают участие в построении пленки.

3. Растворы смесей шести- и трехвалентного хрома обладают рядом характерных особенностей. В таких растворах при прочих равных условиях образуются пленки большей толщины, нежели в растворах, не содержащих солей трехвалентного хрома.

4. Нагрев пассивированных образцов в воде приводит к дегидратации пленки. Возникающие при этом объемные изменения обусловливают растрескивание пленки.

5. Повышение температуры пассивирующего раствора вызывает резкое уменьшение толщины образующейся пленки и количества окислившегося металла, что связано с изменением механизма образования пассивирующей пленки.

Поступила
5.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Anderson, Proc. Amer. Electroplaters Soc., 6, 1943.
2. F. Taylor, Metal Ind., 65, 149, 1944.
3. S. G. Clarke a. J. F. Andrew, Metal Ind. 8, 49, 1946.
4. Ф. Ф. Ажогин, Тр. МАП, № 111, Оборонгиз, 1949.
5. А. И. Вольфсон и Л. И. Богоявленский, Повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий методом хроматной пассивации, Машгиз, М., 1953.
6. А. Г. Самарцев и Э. И. Левитина, Ж. общ. химии, 24, 1697, 1954.
7. M. Frey a. C. A. Knorr, Metalloberfläche, 11, 73, 1957.
8. Э. И. Левитина, Гальванопокрытия для условий тропического климата. Сб. № 3, ВСНТО, Комитет по коррозии и защите металлов, стр. 75—80. Профиздат, 1958.

INVESTIGATION OF THE PASSIVATION OF ZINC IN CHROMATE SOLUTIONS

E. I. Levitina (*Leningrad*)

Summary

The growth of the passivating film on zinc in chromate solutions is determined by the acidity of the solution, the concentration of SO_4 ions and of trivalent chromium. With increase in acidity and in the presence of SO_4 the solubility of trivalent chromium compounds increases and the thickness of the film increases. With further increase in acidity the thickness of the film diminishes owing to considerable increase in solubility of trivalent chromium compounds. The SO_4 ions have a specific effect. They evidently take part in the building up of the film. Solutions of hexa- and trivalent chromium possess a number of specific features. In these solutions thicker films are formed under the same conditions than in solutions without trivalent chromium salts. Heating of the passivated specimen in water leads to dehydration of the film. The resultant volume changes lead to a cracking of the film. Elevation of the temperature of the passivating solution causes a sharp decrease in thickness of the film being formed and in the amount of oxidized metal. This is the result of change in the mechanism of formation of the passivating film.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ИЗУЧЕНИЕ α- И β-СПОДУМЕНОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Игнатьева и К. И. Филиппова

Настоящая работа посвящена изучению инфракрасных спектров поглощения α- и β-сподуменов с целью выяснения структурных изменений, происходящих при переходе из α- в β-модификацию.

Как известно, α-сподумен представляет собой природный минерал $LiAl[Si_2O_6]$, содержащий ~65% SiO_2, ~27% Al_2O_3 и ~7% Li_2O *; α-сподумен имеет уд. вес 3,13—3,20, показатель преломления 1,66 и обладает большой твердостью 6,5—7 [1].

Интересно то обстоятельство, что при нагревании α-сподумена до высоких температур (порядка 1000°) он переходит в новую модификацию, называемую β-сподуменом. Переход α- в β-сподумен сопровождается эндотермическим эффектом и значительным увеличением объема. Твердые, трудно обрабатываемые кристаллы α-сподумена превращаются при переходе в β-сподумен в порошок, легко поддающийся механической обработке. Многие физические константы, как удельный вес, показатель преломления и другие, резко изменяются при переходе α- в β-сподумен [2]. Все это указывает на то, что при α → β-переходе происходят значительные изменения в самой структуре минерала.

Из работ Уоррена и Бискоe [3] следует, что кристаллографическая структура α-сподумена аналогична структуре диопсида $CaMg[Si_2O_6]$ с несколько меньшими размерами ячейки по двум из трех осей. α-Сподумен близок по структуре к клиноэнстатиту $Mg_2[Si_2O_6]$, тем более что координационные числа у них одинаковы [4]

Кристаллографическая расшифровка структуры β-сподумена не сделана. На основании некоторых физических свойств β-сподумена, как удельного веса, показателя преломления и других, полагают, что β-сподумен представляет собой каркасный силикат, где Al, так же как и Si, находится в тетраэдрах, т. е. в окружении четырех атомов O (координационное число 4).

Представляло интерес проследить за изменениями, происходящими в сподумене при переходе его из α- в β-модификацию и, по возможности, выяснить, что представляет собой β-сподумен. Для этой цели нами были использованы метод инфракрасной спектроскопии и рентгенографический метод.

Экспериментальная часть

Дебаеграммы сподуменов были сняты на рентгеновской установке УРС-70 в камере РКД-62, трубка имела железный анод; применялся Mn-фильтр. На рис. 1 приведены дебаеграммы α- и β-сподуменов, в таблице — межплоскостные расстояния **. Из дебаеграмм и таблицы видно, что при переходе из α- в β-сподумен происходит сильное изменение в структуре, так как почти все межплоскостные расстояния изменяются, а на

---

* В качестве примесей в нем присутствуют Na_2O, Fe_2O_3, в незначительных количествах CaO, MgO и иногда Cr_2O_3 и Ga_2O_3.

** Межплоскостные расстояния для α-сподумена приведены также в [5].

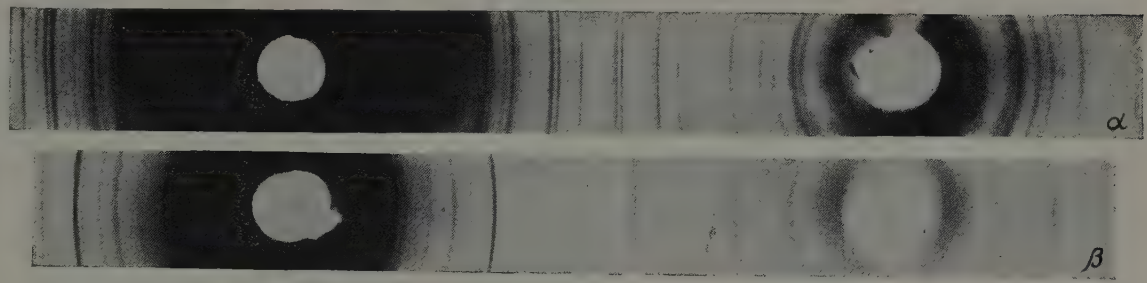


Рис. 1. Дебаеграммы α-сподумена (верхняя) и β-сподумена (нижняя)

есте интенсивных полос оказываются слабые полосы. К сожалению, по рбаеграммам трудно сделать какие-либо конкретные выводы о том, какие менно изменения происходят при переходе α- в β-сподумен.

Межплоскостные расстояния

α-сподумен		β-сподумен		α-сподумен		β-сподумен	
инт.	d	инт.	d	инт.	d	инт.	d
				сильн.	1,61	ср.	1,65
		сл.	4,59	ср.	1,57	ср.	1,54
ср.	4,31	сильн.	3,97	сл.	1,52		
сл.	3,42	о. сильн.	3,53	о. сл.	1,49	о. сл.	1,49
сл.	3,15	ср.	3,18	ср.	1,46	ср.	1,45
о. сильн.	2,95					сл.	1,43
сильн.	2,81			о. сл.	1,40	ср.	1,41
о. сил.	2,69	о. сл.	2,65			сл.	1,39
о. сл.	2,56			о. сл.	1,36	о. сл.	1,35
сильн.	2,46			ср.	1,33	ср.	1,33
сл.	2,37	ср.	2,29		1,31	о. сл.	1,30
ср.	2,12	ср.	2,11	сл.	1,29	сл.	1,27
сл.	2,06			сл.	1,26		
сл.	1,93	ср.	1,95			сильн.	1,24
ср.	1,87	о. сильн.	1,89			сл.	1,22
сл.	1,75	сл.	1,74			о. сл.	1,21
		сл.	1,69			сл.	1,19

Следующим этапом работы было изучение инфракрасных спектров подуменов. Инфракрасные спектры снимались на двухлучевом инфрасном спектрометре ИКС-2, позволяющем записывать спектр непосредственно в процентах пропускания $I_{пр}/I_0$ (где $I_{пр}$ — интенсивность проедшего света; I_0 — интенсивность падающего света) в области от 550 3000 $см^{-1}$.

Для того чтобы проследить за переходом из α- в β-сподумен, были взяи образцы сподумена, прошедшие различную термическую обработку.

Нагревание сподумена производилось в трубчатой силитовой печи, где температра поддерживалась с точностью до ±10° терморегулятором РМ-47. Кварцевая проорка с α-сподуменом, в количестве 10 *г* и введенной внутрь хромель-алюмелевой термоой, помещалась в предварительно нагретую до нужной температуры печь, где разец выдерживался при заданной температуре в течение двух часов. Таким образом ли приготовлены образцы сподумена, прокаленные при 700, 800, 900, 950, 1000 и 50°.

Образцы для снятия инфракрасных спектров поглощения готовились следующим разом. Сподумен растирался в ступке в течение 30 мин., затем смешивался с парафмвым маслом (20 *мг* сподумена + 2 капли масла), вновь растирался в ступке и затем носился на пластинку из NaCl в виде тонкого слоя.

На рис. 2 приведены инфракрасные спектры сподуменов, прокаленных и разных температурах. Нижняя кривая — спектр α-сподумена *, подвергавшегося температурной обработке, вверху — спектр β-сподуна (*IV*).

Из приведенных спектрограмм видно, как сильно изменяется спектр и переходе от α- к β-сподумену. Причем прокаливание до 800° мало меняет спектр α-сподумена, начиная же с температуры примерно 900°, ектр сильно изменяется, что говорит о том, что вблизи этой температуры чинается переход α- в β-сподумен. Мы будем рассматривать две крайние, иболее характерные спектрограммы, принадлежащие исходному α-сподмену (нижняя) и β-сподумену (верхняя, *IV*) Из рис. 2 видно, что:

* Инфракрасный спектр поглощения α-сподумена от 2 до 15 μ известен в литерре [6].

1. Широкая полоса поглощения у α-сподумена от 1200 до 860 *см*
(основная полоса, присутствующая у любого силикатного минерал
сильно сужается у β-сподумена и превращается в полосу 1150—1000 *см*
причем интенсивность в ней перераспределяется. У α-сподумена погл
щение больше в левой части ~1100 *см*$^{-1}$, в то время как у β-сподумен
поглощение больше в правой части пол
сы ~1026 *см*$^{-1}$. Из спектрограмм видн
что α-сподумен обладает двумя полосам
поглощения с частотами 910 и 862 *см*
Обе эти полосы отсутствуют в спектре
сподумена.

2. На спектрограмме β-сподумен
имеется довольно интенсивная полоса

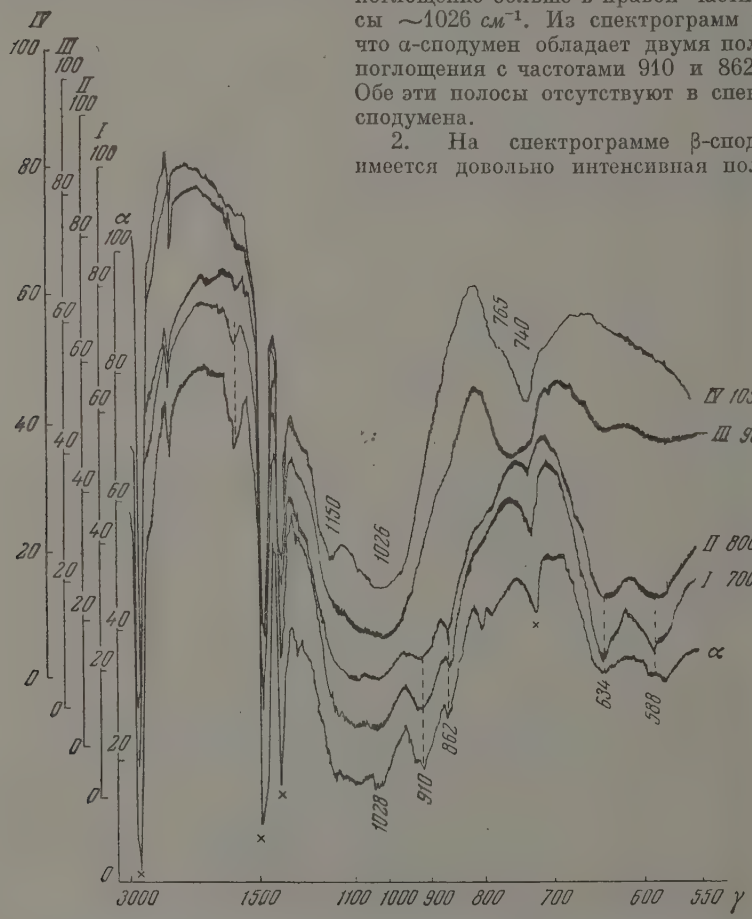


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения сподуменов, прошедших теоретическую обработку при разных температурах, и спектр α-сподумена, не подвергавшегося температурной обработке (нижняя кривая). Полосы масла помечены звездочкой

максимумами ~765 и ~740 *см*$^{-1}$. У α-сподумена в этой области пол
либо нет, либо есть мало интенсивные, маскируемые слабой полос
масла. Для проверки нами были сняты спектры β-сподумена без масл
которые подтвердили наличие довольно интенсивной полосы в этой обл
сти. Правда, по форме полосы β-сподуменов в масле и без масла несколь
различаются как за счет эффекта рассеяния, так и из-за наложения сл
бой полосы масла при съемке в масляной среде.

3. В области более низких частот α-сподумен обладает двумя сильны
полосами поглощения с частотами 634 и 588 *см*$^{-1}$. Эти полосы совершен
исчезают при переходе α- в β-сподумен.

Как видно из рис. 2, инфракрасные спектры поглощения отражают зменения, которые происходят в минерале при переходе его из одной одификации в другую. К сожалению, из-за трудности интерпретации пектров немолекулярных кристаллов не всегда удается связать наблюаемые изменения в спектрах непосредственно с изменениями, происхоящими в кристалле.

В связи с тем что при переходе из α- в β-сподумен можно предполагать, то происходит изменение координационного числа алюминия, редставляло интерес изучить спектры веществ с известными координаионными числами, структуры которых надежно расшифрованы.

Для этой цели нами были взяты три минерала, у которых алюминий меет координационное число 6: кианит $AlOAl[SiO_4]$, берилл $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ топаз $Al_2(F, OH)_2[SiO_4]$ [4] и три минерала, где Al имеет координаионое число 4: содалит $(Na_8Cl_2)[Al_6Si_6O_{24}]$, анальцим $(Na \cdot H_2O)_4[Al_4Si_8O_{24}]$ [4] миларит $KCa_2(Be_2Al)[S_{12}O_{30}]$ [7].

Следует заметить, что решетки у выбранных нами силикатов оказались азличными: топаз (координационное число 6) и кианит (координационное исло 6) — островные силикаты; берилл (координационное число 6) и иларит (координационное число 4) — кольцевые силикаты; содалит координационное число 4) и анальцим (координационное число 4) — карасные силикаты. Спектры минералов снимались с образцов, приготовенных как в масле, так и без масла. Приведенные на рис. 3 спектры снятыез масла в области 550—1600 $см^{-1}$ *.

Хорошо растертый в ступке минерал смешивался с несколькими каплями CCl_4 и наносился на пластинку из NaCl. После испарения CCl_4 образц был готов для съемки.

Спектры минералов, у которых атом алюминия имеет координаионное число 6, изображены в нижней части рис. 3; те же, у которых люминий имеет координационное число 4,— в верхней части рис. 3. ледует отметить, что здесь нельзя ожидать большого сходства между пектрами минералов с одинаковым координационным числом алюмиия, так как они имеют разные строения решеток, что является причиной ольшого различия их спектров. Однако мы можем заметить то общее, то есть между спектрами каждой из групп минералов и то различие, оторое существует между группами с различными координационными ислами.

Легко видеть,что у спектров веществ, имеющих алюминий в шестерной оординации, основная широкая полоса в области 800—1200 $см^{-1}$, характрная для силикатов, имеет резко выраженный максимум в области 880—0 $см^{-1}$. Подобная же полоса у минералов, где алюминий находится четверной координации, имеет совершенно другой вид. Эта полоса у всех инералов данной группы более узкая (1200—1020 $см^{-1}$) и состоит из ух полос с более сильным максимумом справа (990—1040 $см^{-1}$). В спекрах веществ с координационным числом 4 отсутствуют полосы в области 0—950 $см^{-1}$, характерные для веществ с координационным числом 6**.

Другая особенность состоит в том, что у веществ с координационным ислом алюминия, равным 6, сильно развиты полосы в области 590—0 $см^{-1}$. Хотя эти полосы и разнообразны по виду, они у всех минералов ой группы имеются и по интенсивности сравнимы с основной полосой. ля веществ с координационным числом 4 в этой области полос либо нет, ибо они слабее основной полосы. Указанные особенности спектров, по-

* Спектр миларита был снят И. И. Плюсниной и любезно нам предоставлен.

** Обращает на себя внимание тот факт, что миларит и берилл, обладая тот и друй шестерными кольцами, по разными координационными числами, находятся здесь разных группах. Их спектры и особенно вид и положение основной полосы сильно личаются друг от друга. Это не укладывается в схему, даваемую Матосси [8] и Лауне-м [6] о зависимости положения основной полосы поглощения силикатов от «степени лимеризации» SiO_4-тетраэдров.

видимому, дают возможность ответить на вопрос — в шестерной или че верной координации находится алюминий в данном силикате.

Если мы вернемся к спектрам сподуменов (рис. 2) и сравним их со спе трами минералов, имеющих алюминий в шестерной и четверной координ циях (рис. 3), то мы увидим следующее. Спектр α-сподумена облада

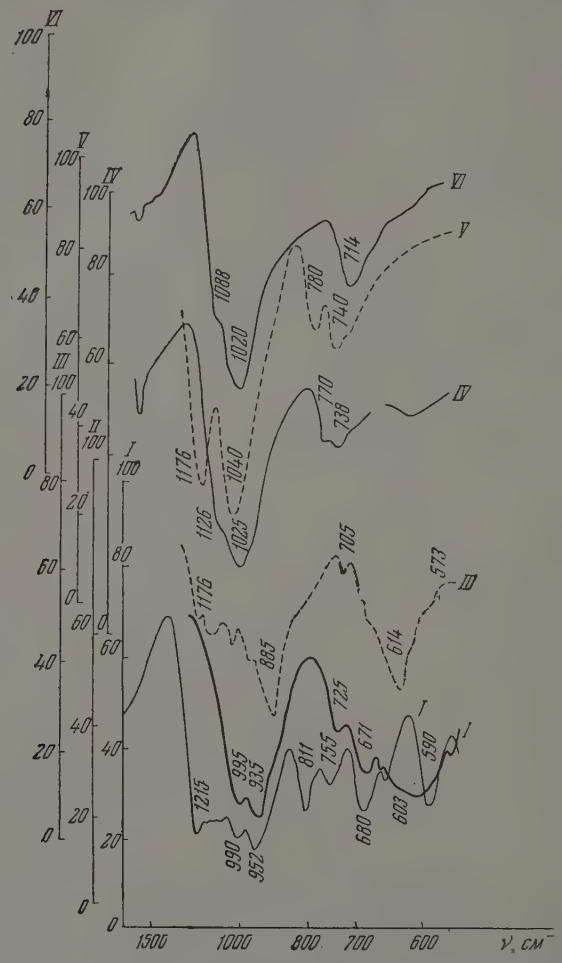


Рис. 3. Инфракрасные спектры минералов с координационным числом алюминия, равным 6: *I* (жирная линия) — кианит, *I*— берилл, *III*— топаз; и равным 4: *IV* — анальцин, *V* — миларит, *VI* — содалит

всеми особенностями, характерными для минералов, имеющих коорди ционное число, равное 6. Его основная полоса имеет явно выраженны максимумы в области 860—910 $см^{-1}$ и очень сильные полосы в облас 550—650 $см^{-1}$. Это и естественно, так как α-сподумен также имеет коор национное число алюминия, равное 6.

Спектрограмма β-сподумена не похожа на спектрограммы вещес имеющих координационное число алюминия, равное 6. С другой сторон

пектрограмма β-сподумена очень похожа на спектрограммы веществ, меющих координационное число 4. Действительно, у β-сподумена основ-ая полоса узкая и состоит из двух полос, причем более интенсивная равая с центром 1026 $см^{-1}$. Спектр β-сподумена не имеет полос в области 60—910 $см^{-1}$, а также у него нет полос в области 550—650 $см^{-1}$. Спектр -сподумена имеет полосу 765—740 $см^{-1}$, в этой же области имеют полосу инералы с координационным числом алюминия, равным 4. Следователь-о, по своему инфракрасному спектру β-сподумен может быть отнесен минералам, имеющим алюминий в четверной координации.

Таким образом можно считать, что при переходе α- в β-сподумен про-сходит изменение координационного числа алюминия от 6 до 4, как атомов кремния. По-видимому, такое изменение координационного чис-а является одним из основных факторов, сильно меняющим свойства подумена при α→β-переходе, хотя, наверное, и не единственным. Как звестно, важнейшие физические и химические свойства минералов, со-ержащих алюминий, зависят от его координационного числа [9].

Вывод о том, что в β-сподумене алюминий имеет координационное исло 4, сделанный на основании изучения инфракрасных спектров, со-ласуется с данными, полученными Г. Б. Бокием и С. С. Бацановым [10] о измерению рефракции. Показано, что наблюдаемая у β-сподумена реф-акция по величине ближе к рефракции, рассчитанной для четверной оординации алюминия, чем для шестерной координации.

Что касается интерпретации инфракрасных полос поглощения в спек-рах α- и β-сподуменов, то эта задача, как известно, трудна, поскольку ет удовлетворительного теоретического обоснования интерпретации ко-ебательных спектров в немолекулярных кристаллах. Методом рентгено-труктурного анализа было показано, что во всех силикатах атомы крем-ия находятся в окружении 4 атомов кислорода, т. е. во всех силикатах меются кремнийкислородные тетраэдры SiO_4.

На основании этого в одной из работ Матосси и Шефера [11] предла-ается производить интерпретацию спектров силикатов, исходя из пред-тавления о колебании атомов в изолированном тетраэдре SiO_4. Такой одход к интерпретации спектров неверен, так как по мере изучения иликатов становится все более ясным, что их колебательные спектры большой мере зависят от характера сочленения кремнийкислородных етраэдров (см., например, [12, 13]) и ряда других факторов. Критика еоретического подхода Матосси и Шефера [11] к интерпретации спектров иликатов дана в работе В. Л. Колесовой [14], но, к сожалению, не пред-ожено ничего другого. В последнее время опубликованы работы В. И. Сте-анова и А. М. Примы [12, 13], где они производят упрощенный расчет астот и форм колебаний атомов в кристаллах, учитывая сочленение траэдров SiO_4 между собой. Пока расчеты сделаны для нескольких иликатов. По-видимому, такой подход к решению задачи о вычислении астот колебаний в кристаллах будет плодотворен, но пока, к сожалению, кспериментаторы вынуждены отыскивать некоторые эмпирические за-ономерности и пользоваться этими данными при интерпретации спектров. связи с этим предлагаемая нами интерпретация спектров α- и β-соду-енов может рассматриваться лишь как предварительная.

Рассмотрим основную полосу колебания, обычно расположенную области 1200—800 $см^{-1}$, характерную для всех силикатов и в какой-то ре обусловленную несколькими формами колебаний Si — O и Al — O 1, 15]. Форма, ширина и положение этой полосы зависят от строения ликата. У α-сподумена эта полоса очень широкая и имеет кроме макси-мов в области 1180—1000 $см^{-1}$ еще два, хорошо выраженных макси-ма с частотами 910 и 862 $см^{-1}$. В спектрах всех исследованных нами инералов,имеющих также алюминий в шестерной координации (берилл, паз, кианит), наблюдаются резкие полосы в области 950—880 $см^{-1}$. метим, что при этом мотивы решеток этих силикатов, определяемые

сочленением тетраэдров SiO_4 между собой, довольно разнообразны (шест
членное кольцо, остров и цепочка у α-сподумена).

С другой стороны, у минералов, имеющих алюминий в четверной коо
динации (содалит, миларит, анальцим), отсутствуют полосы в этой обл
сти. Эти два факта заставляют предположить, что полосы в области 920
850 $см^{-1}$ у α-сподумена (или хотя бы одна из них) обусловлены наличи
алюминия в шестерной координации. Возможно, это — одна из форм
лентных колебаний Al_6 — O. В работе [15] также высказывается предп
ложение, что колебание, наблюдаемое у ряда глинистых минерал
с частотой ~920 $см^{-1}$, обязано наличию алюминия в октаэдрах (шестерн
координация) и что полоса смещается в сторону меньших частот при из
морфном замещении алюминия на железо. Они полагают, что это — од
из валентных колебаний Al — O.

Некоторые авторы считают, что в области 900—950 $см^{-1}$ лежит кол
бание Al — OH или Si — OH. В случае α-сподумена и таких минерало
как кианит и берилл, едва ли можно полосы, наблюдаемые в области 950
850 $см^{-1}$, отнести к колебаниям, обусловленным гидроксильными гру
пами, так как для этих минералов нехарактерно наличие OH-груп
С другой стороны, существование OH-групп можно ожидать у таких м
нералов, как содалит, анальцим, натролит, хотя у них в этой области
лос нет.

На основании изучения спектров отражения большого числа силикат
Матосси [8, 11] было высказано предположение, что одно из валентн
колебаний алюминий—кислород в случае, когда алюминий имеет коорд
национное число 6, лежит в области 700—550 $см^{-1}$. Наблюдаемая на
сильная раздвоенная полоса (возможно две полосы) у α-сподумена с
стотами в максимумах 634 и 588 $см^{-1}$ и полосы в области 680—590 $см$
у минералов, имеющих алюминий тоже в шестерной координации (топа
кианит, берилл), могут быть, в согласии с указанной выше интерпре
цией, отнесены к одной из форм валентных колебаний Al_6 — O.

По-видимому, это — другая форма колебания, чем колебание Al_6 —
в области 920—850 $см^{-1}$.

У β-сподумена имеется полоса средней интенсивности с максимум
ми ~ 740 и ~ 765 $см^{-1}$ *. Нам кажется возможным интерпретирова
эту полосу как одно из валентных колебаний алюминий — кислор
в случае, когда алюминий имеет координационное число 4.

У α-сподумена, где алюминий имеет координационное число 6, р
стояние Al — O (из рентгенографических данных) равно 2,07 Å [3];
случае же, когда алюминий изоморфно замещает кремний, т. е. наход
ся в тетраэдрах и имеет координационное число 4, расстояние Al —
уменьшается до 1,7 Å. Следовательно, частота колебания Al — O долж
быть больше в случае, когда алюминий находится в четверной коорди
ции, чем в шестерной координации. При переходе из α- в β-сподумен
наблюдаем исчезновение полосы 634—588 $см^{-1}$ и возникновение но
полосы с максимумами ~ 765—740 $см^{-1}$, что качественно согласуе
с укорачиванием связи Al — O при переходе алюминия из шестерной в ч
верную координацию.

В недавно вышедшей работе В. А. Колесовой [16] полоса в обла
720—780 $см^{-1}$ приписывается короткой «ковалентной» связи Al —

В спектрах минералов с шестерной координацией в этой области так
имеются разные по виду полосы. Здесь не следует забывать, что в этой
области лежит одно из колебаний Si — O, которое хорошо выраж
у кольцевых силикатов [17].

Предлагаемая нами интерпретация полосы 765—740 $см^{-1}$ как одн
из колебаний Al_4 — O, как нам кажется, подтверждается также тем

* Возможно, что форма полосы, приведенная на рис. 2, искажена немного из
наложения слабой полосы масла.

стоятельством, что полосы в этой области у β-сподумена и у минералов, имеющих алюминий в четверной координации, приводимых в работе, а также известных из литературы [18], очень похожи друг на друга. Эти полосы находятся обычно в области, свободной от других полос, и интенсивность их значительно меньше интенсивности основной полосы у силикатов.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. В. Белову за интерес к работе и ценные советы, а также докт. физ.-мат. наук Ф. А. Королеву за постановку данной работы.

Выводы

1. Изучены инфракрасные спектры поглощения α-сподумена в области 3000—550 $см^{-1}$, подверженного различной термической обработке. Прослежены изменения, происходящие в спектре по мере перехода α- в β-сподумен.

2. Наблюдаемые характерные особенности спектров силикатов с определенным координационным числом позволяют различать, в шестерной или четверной координации находится алюминий в том или другом силикате. Пользуясь этим, показано, что в β-сподумене алюминий имеет координационное число 4. Таким образом, при $\alpha \rightarrow \beta$-переходе алюминий из окружения шести атомов кислорода переходит в окружение четырех атомов кислорода.

3. Предложена предварительная интерпретация полос поглощения α- и β-сподуменов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин, Минералогия, ГИГЛ, 1950.
2. K. Endell, R. Rieke, Z. anorgan. Chem., 74, 33, 1912.
3. B. E. Warren, J. Biscoe, Z. Kristallogr., 80, 391, 1931.
4. Основные идеи геохимии, т. III, Работы по структуре силикатов Брегга, Шибольда и др., ОНТИ, 1937.
5. В. И. Михеев, В. Н. Дубинин, Зап. Всес. минер. о-ва, сер. II, 77, в. 2, 125, 1948.
6. P. J. Launer, Amer. Mineral., 37, 764, 1952.
7. Н. В. Белов, Т. Н. Тархова, Докл. АН СССР, 69, 365, 1949.
8. F. Matossi, H. Krüger, Z. Phys., 99, 1, 1936.
9. В. С. Соболев, Минер. сборник Львовского геол. о-ва, № 1, 16, 1947.
10. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Зап. Всес. минер. о-ва, сер. II, ч. 86, 421, 1957.
11. C. Schaefer, F. Matossi, K. Wirtz. Z. Phys., 89, 210, 1934.
12. Б. И. Степанов, А. М. Прима, ОИС, 4, в. 6, 734, 1958.
13. Б. И. Степанов, А. М. Прима, ОИС, 5, в. 1, 15, 1958.
14. В. А. Колесова, Ж. экспер. и теор. физ., 26, 124, 1954.
15. A. Hidalgo, J. M. Serratosa, Ion, 16, № 184, 645, 1956.
16. В. А. Колесова, ОИС, 6, в. 1, 38, 1959.
17. Г. Б. Бокий и И. И. Плюснина, Научн. доклады высшей школы, Геол геогр. н., № 3, 116, 1958.
18. J. M. Hunt, M. P. Wisherd, L. C. Bonham, Analyt.Chem., 22, 1478, 1950.

AN INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF α- AND β- SPODUMENES

L. A. Ignat'eva and *K. I. Filippova* (*Moscow*)

Summary

The infrared absorption spectra in the region 3000—550 cm^{-1} of α-spodumene sub jected to various heat treatments have been investigated. The changes in the spectr have been followed during transition of α-spodumene to the β-form. The specific proper ties of the spectra of silicates with a given coordination number allow one to determin whether Al in the silicate is in hexa or tetra coordination. On this basis it has bee shown that Al in β-spodumene has a coordination number of 4. Hence in the α→β trans formation Al passes over from a 6 oxygen atoms surround to one of 4 oxy gens. A tentative interpretation has been proposed of the absorption bands of α- an β-spodumenes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МОНОСЛОЯХ

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ ОДНО- И ДВУВАЛЕНТНОЙ РТУТИ И МОНОСЛОЕМ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Герович, *Р. И. Каганович* и *В. В. Соболь*

В ряде исследований [1—3], посвященных вопросу о взаимодействии в поверхностном слое между молекулами жирной кислоты и неорганическими катионами, адсорбированными из раствора-подкладки, было установлено, что образующаяся в результате такого взаимодействия пленка металлического мыла по своим физико-химическим свойствам существенно отличается от монослоя жирной кислоты. Значительные изменения претерпевают при этом также и электрические характеристики поверхностного слоя, т. е. величина его поверхностного потенциала [4—8]. Результаты этих работ показали, что характер изменений поверхностного потенциала находится в зависимости от концентрации катиона, его валентности и pH раствора-подкладки. Это было установлено как на основании кривых двумерное давление — площадь на молекулу ($\pi - A$) и поверхностный потенциал — площадь на молекулу ($\Delta V - A$), так и путем прямых аналитических определений металлического компонента в мономолекулярной пленке, снятой с поверхности раствора. В последнее время для исследования свойств монослоев и их превращений успешно используется метод меченых атомов [9—10].

В предыдущих работах [11—12] нами был разобран случай более глубокого взаимодействия в поверхностном слое между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами серебра, приводящего в конечном счете к образованию бимолекулярной пленки пальмитата серебра. Было установлено, что этот процесс происходит при строго определенном соотношении концентрации ионов серебра и водородных ионов в растворе.

Как известно, в литературе обсуждался вопрос о возможности образования бимолекулярных пленок жирных кислот на поверхности раздела вода — воздух. Основанием для такого обсуждения явились результаты опытов Лайонса и Райдила [13], указывающих на образование бимолекулярной пленки при взаимодействии монослоя пальмитиновой кислоты с ионами щелочных металлов на растворе с pH=9. Авторы представляли себе такую пленку состоящей из нижнего слоя молекул пальмитата щелочного металла и верхнего — молекул пальмитиновой кислоты. Возражения против этих выводов, выдвинутые Адамом и Миллером [14], считавших невозможным образование второго слоя молекул жирной кислоты поверх первого, были разобраны нами в указанной выше работе [11], на основании приведенного в ней опытного материала была показана недостаточная убедительность их аргументации. На интересный случай образования бимолекулярной пленки цетилстеарата указал А. А. Трапезников [15]. На основании анализа кривых зависимости поверхностной вязкости от площади на молекулу автор показал, что при относительно высоких сжатиях монослоя полярные группы отрываются от поверхности воды так, что две углеводородные цепочки эфира располагаются одна над другой.

В связи со сказанным нам представлялось существенным выяснить возможность образования бимолекулярных пленок при взаимодействии

монослоев жирных кислот также с ионами других металлов и изучить и свойства. В настоящей работе была сделана попытка получения бимоле кулярных слоев, в частности, при взаимодействии монослоя пальмитино вой кислоты с ионами одно- и двувалентной ртути.

Экспериментальная часть

О взаимодействии в поверхностном слое между молекулами жирно кислоты и ионами ртути в растворе мы судили по изменению поверхност ного потенциала во времени.

В качестве соли одновалентной ртути использовался ее перхлорат ртут $Hg_2(ClO_4)_2$, двувалентной ртути — сулема $HgCl_2$, которые подвергались тщате льной очистке путем перекристалли зации. Растворы готовились на дваж ды перегнанной воде. Бензол, при менявшийся в качестве растворитель жирной кислоты, был свободен о тиофена и дважды перегнан с отбо ром средних фракций. Критерием чистоты бензола было отсутствие из менения потенциала при нанесени его на чистую поверхность раствор в избыточном против опыта количе стве.

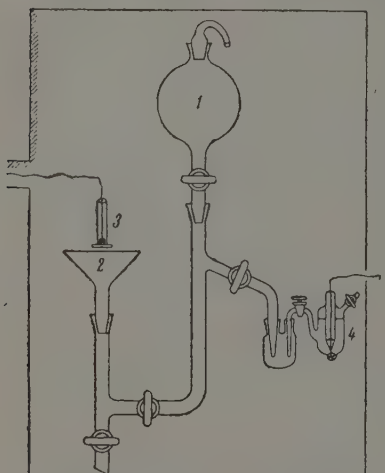


Рис. 1. Схема прибора для измерения поверхностного потенциала монослоя

Методика. Измерение поверхно стного потенциала производили при помощ радиоактивного зонда по методу Гюйо А. Н. Фрумкина [16,4] в стеклянном при боре, изображенном на рис. 1. Исследуемы раствор из резервуара *1* передавлива в пришлифованную воронку *2*, над которо устанавливали радиоактивный зонд соединенный с одним из бинантов эл ктрометра, другой бинант которого з землялся. Радиоактивный зонд предста лял собой впаянный в стеклянную трубк платиновый диск, диаметром 1 *см*, н нижнюю плоскость которого, обращенну к раствору, был нанесен полоний. Пр помощи янтарной шайбы зонд укрепляли в специальном держателе. Повер ность очищали свободным перетеканием раствора в течение некоторого времен через края воронки и последующим сбрасыванием образовавшегося менис парафинированной стеклянной палочкой. Критерием чистоты поверхности служил сходимость значений разности потенциалов при двух или трех последовательных изм рениях, после ее обновления. Раствор в воронке при помощи каломельного электрод и через потенциометр отводили к земле. Всю установку, включая и электрометр, эле тростатически защищали сетчатым металлическим экраном, соединенным с землей

После измерения разности потенциалов на границе раствор — воздух, при помощ микропипетки, соединенной со специальным насосом, по каплям наносили раство пальмитиновой кислоты и измеряли разность потенциалов на границе монослой — воз дух. Поверхностный потенциал определяли как разность между измеренными разно стями потенциалов следующих двух цепей:

$$Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2, 1\,N\,KCl \,\Big|\, \begin{matrix}\text{насыщенный}\\ \text{раствор KCl}\end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix}\text{исследуемый}\\ \text{раствор}\end{matrix} \,\Big|\, \text{воздух} \,\Big|\, \begin{matrix}\text{радиоактивный}\\ \text{зонд}\end{matrix}$$

$$Hg \,\Big|\, Hg_2Cl_2, 1\,N\,KCl \,\Big|\, \begin{matrix}\text{насыщенный}\\ \text{раствор KCl}\end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix}\text{исследуемый раствор,}\\ \text{монослой жирной}\\ \text{кислоты}\end{matrix} \,\Big|\, \text{воздух} \,\Big|\, \begin{matrix}\text{радиоактивный}\\ \text{зонд}\end{matrix}$$

Вначале, путем измерения предельной разности потенциалов при постепенном нан сении разбавленного раствора пальмитиновой кислоты на поверхность раствора, не со держащего ионов ртути, определяли количество его, точно соответствующее насыщени поверхности монослоем. В последующих опытах с участием ионов ртути это измеренно количество пальмитиновой кислоты быстро наносили на поверхность раствора, посл чего регистрировали изменение потенциала во времени.

Результаты измерений. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие зависимость поверхностного потенциала от времени нахождения монослоя пальмитиновой кислоты на растворе $1 \cdot 10^{-4} N$ $HClO_4$ (pH = 4) (кривая *1*) и на таком же растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4} N$ $Hg_2(ClO_4)_2$ (кривая *2*). Сопоставление этих кривых показывает, что при-

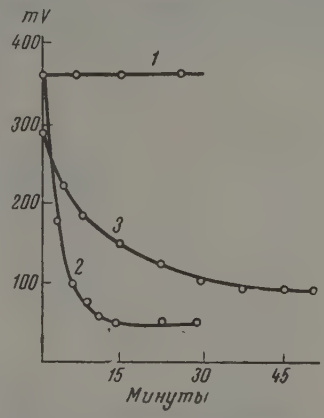


Рис. 2. Кривые изменения поверхностного потенциала монослоя пальмитиновой кислоты в зависимости от времени его контакта с раствором: *1* — $\cdot 10^{-4} N$ $HClO_4$; *2* — $\cdot 10^{-4}$ N $HClO_4$ + $\cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ и *3* — $\cdot 10^{-5}$ N Hg Cl_2, с pH=5,9

утствие в растворе катионов ртути вызывает резкое падение поверхностного потенциала монослоя, который через 10—15 мин. после нанесения жирной кислоты достигает постоянной величины, равной 0—50 mV. Такое снижение величины ΔV, достигающее 300—320 mV, при введении в раствор ионов ртути, по-видимому, является результатом взаимодействия между ионами ртути и молекулами пальмитиновой кислоты, приводящего к разрушению монослоя, аналогично тому, как это было установлено ранее для случая ионов серебра.

Результаты изучения зависимости наблюденного эффекта от концентрации Hg_2^{2+}-ионов и pH раствора, представленные на рис. 3 в виде ΔV — pH-кривых, снятых для трех концентраций (10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} N) $Hg_2(ClO_4)_2$, показывают, что эффект падения потенциала происходит при определенном соотношении концентрации Hg_2^{2+}-ионов и pH раствора и локализован в очень узком интервале pH. Так, например, в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ $Hg_2(ClO_4)_2$ резкое падение потенциала обнаруживается при переходе от pH = 2 к pH = 2,25. Из сопоставления данных видно, что минимальная концентрация ионов Hg_2^{2+}, вызывающая эффект разрушения

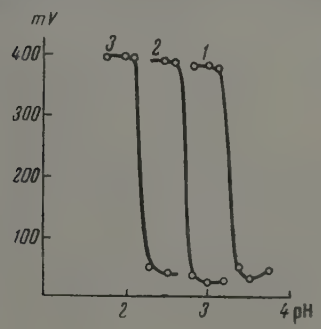


Рис. 3

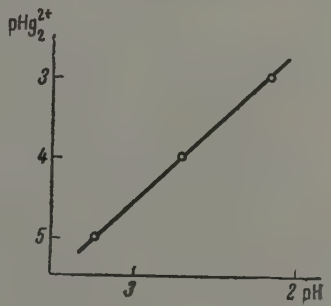


Рис. 4

Рис. Кривые зависимости поверхностного потенциала от pH раствора для трех концентраций $Hg_2(ClO_4)_2$: *1* — $\cdot 10^{-5} N$; *2* — $\cdot 10^{-4} N$ и *3* — $\cdot 10^{-3} N$

Рис. 4. Зависимость критической концентрации Hg_2^{2+}-ионов от pH раствора

монослоя (критическая концентрация), увеличивается при уменьшении pH. Качественно аналогичная зависимость была ранее наблюдена в присутствии ионов серебра, с тем лишь отличием, что при одинаковой концентрации соли значения pH, при которых возникает эффект, в случае ионов серебра сдвигаются в более щелочную сторону. Как видно из рис. 4,

кривая, характеризующая зависимость отрицательного логарифма кр тической концентрации ионов Hg_2^{2+} от pH раствора имеет линейный х рактер. Интересно отметить, что при одном и том же значении pH, напр мер pH = 4, концентрация ионов ртути, вызывающая эффект разрушени монослоя, на четыре порядка больше, чем критическая концентрация ионо серебра.

При исследовании поведения монослоя пальмитиновой кислоты н растворах, содержащих ионы двувалентной ртути Hg^{2+}, также был обна ружен аналогичный эффект паде ния поверхностного потенциала Однако, как показывает сравне ние кривых *3* и *2* (рис. 2), ско рость изменения поверхностног потенциала, характеризующая ки нетику протекающего в поверх ностном слое процесса, в случа двувалентных ионов ртути мен ше, а абсолютное значение потен циала, устанавливающегося п окончании этого процесса, боль ше. Следует также отметить, чт интервал pH, в котором при оди наковой концентрации ионов воз никает наблюдаемый эффект, дл двувалентных ионов ртути шире чем для одновалентных.

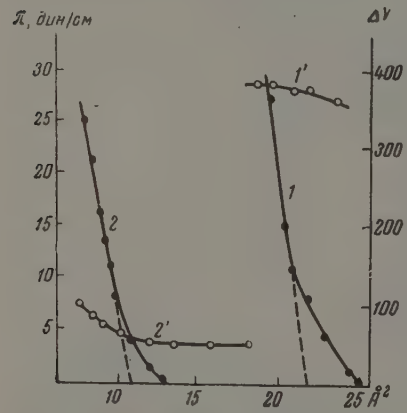


Рис. 5. Кривые зависимости поверхностного потенциала ΔV и двумерного давления π от площади на молекулу пленки пальмитиновой кислоты: *1* — давление и *1'* — потенциал на растворе $HClO_4$ с pH = =3,2 и *2* — давление и *2'* — потенциал на том же растворе, содержащем 10^{-4} N $Hg_2(ClO_4)_2$

С целью выяснения механизма протекающей в поверхностном сло реакции, а также структуры об разовавшегося слоя было пред принято изучение зависимости дву мерного давления и поверхност ного потенциала от площади н молекулу пальмитиновой кисло ты, нанесенной на растворы, со держащие и не содержащие ионы ртути. Как методика этих опреде лений, так и установка с ванной и крутильными весами, на которо они были выполнены, описаны в нашей работе [6]. Некоторое отличи в процедуре измерений заключалось в том, что известное количеств бензольного раствора пальмитиновой кислоты, соответствующее запол нению поверхности монослоем, наносилось на раствор хлорнокислой ртути и после 30-минутной выдержки, достаточной для протекания до конца поверхностной реакции, производилось сжатие слоя и измерение поверхностного потенциала и двумерного давления в зависимости от площади на молекулу. Результаты этих измерений, выполненных на растворе чистой хлорной кислоты pH = 3,2, и на таком же растворе, содержащем $10^{-4}N$ $Hg_2(ClO_4)_2$, представлены на рис. 5. Сравнение π—A-кривых *1* и *2* показывает, что следующее за разрушением монослоя сжатие приводит к возникновению и росту двумерного давления при площадях на молекулу, значительно меньших, чем площади, соответствующие монослою. Определение величины этой площади, выполненное путем экстраполяции прямолинейных участков кривых, соответствующие твердоконденсированному состоянию слоя, на нулевое давление, дает значения, соответственно равные 21,4 и 10,6 Å². Таким образом оказывается, что в результате протекшей поверхностной реакции между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами ртути площадь на молекулу уменьшается приблизительно вдвое. Рассмотрение ΔV — A-кривых показывает, что

ри сжатии образовавшегося слоя до площади на молекулу, соответствую-
дей 10,5 Å², поверхностный потенциал не обнаруживает заметного изме-
ения, оставаясь приблизительно равным 50 mV. При дальнейшем сжа-
ии наблюдается небольшой рост потенциала, достигающего значения
00mV при площади 8Å².

Аналогичные π — A-кривые были получены при сжатии разрушенно-
монослоя пальмитиновой кислоты на растворах, содержащих двува-
ентные ионы ртути. Действительно, как видно из рис. 6, площади на
олекулу пленки, нанесенной на раствор $10^{-5}N$ $HgCl_2$ при pH = 5,9,
на раствор того же pH, не содержащий
онов ртути, соответственно равны 12,5 и
2,0 Å².

В этом случае, уже при относительно
ебольших сжатиях, обнаруживается рост
оверхностного потенциала, однако по-
ледний не достигает значений, близких
потенциалу монослоя жирной кислоты,
аже при сжатии до весьма малых пло-
адей.

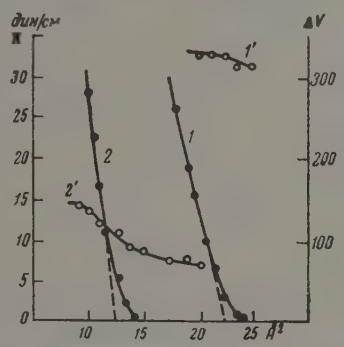


Рис. 6. Кривые π — A и ΔV — A для пленки пальмитиновой кислоты: *1* — давление и *1'* — потенциал на чистой воде; *2* — давление и *2'* — потенциал на растворе 10^{-5} $HgCl_2$

Некоторый интерес для суждения о
труктуре образующегося поверхностного
лоя представляют результаты, получен-
ые при изучении зависимости поверх-
остного потенциала от площади на мо-
екулу пальмитиновой кислоты, при сво-
одном ее нанесении на раствор $10^{-4}N$
gCl₂ при pH = 5,9. Опыт заключался
следующем: на поверхность указанного
лше раствора в воронке быстро наносилось некоторое количество бензоль-
ого раствора пальмитиновой кислоты до образования линзы, что
ответствовало насыщению поверхности монослоем. После того как по-
нциал падал до некоторого постоянного значения, наносилась вторая
орция пальмитиновой кислоты до образования новой линзы, и измеря-
ось максимальное значение поверхностного потенциала, соответствую-
ее состоянию, в котором поверхностный слой находится в равновесии
небольшим избытком пальмитиновой кислоты, и то значение, до которого
падал после исчезновения линзы. Как следует из табл. 1, четырех по-
едовательных нанесений оказалось достаточно для полного насыщения

Таблица 1

Зависимость величин A и ΔV от количества пальмитиновой кислоты, нанесенной на раствор $HgCl_2 \cdot 10^{-4}$ N с pH=5,9

Нанесено пальмитиновой кислоты, г·10⁻⁶	Средняя площадь на молекулу, Å²	ΔV после нанесения, mV	ΔV после спада, mV
13,0	22,0	290	73
19,5	14,0	200	103
22,1	12,4	150	109
23,4	11,6	109	109
24,0	11,4	109	109
13,0	22,0	300	300

Примечание. В последней строке таблицы приведены значения площади и потенциала, измеренные в аналогичных условиях опыта на растворе того же pH = 5,9, но в отсутствие ионов двувалентной ртути.

верхности исследуемого раствора. Расчет площади на молекулу, исходя
суммарного количества нанесенной пальмитиновой кислоты, дает зна-
ние 11,6 Å², соответствующее, как и в других приведенных выше опытах,

половине площади на молекулу, характерной для монослоя жирной ки лоты.

Данные таблицы показывают также, что по мере формирования н вого слоя диапазон изменений поверхностного потенциала становит все меньше, и при количествах пальмитиновой кислоты, соответству щих насыщению поверхности, потенци достигает постоянной величины, равн 109 mV.

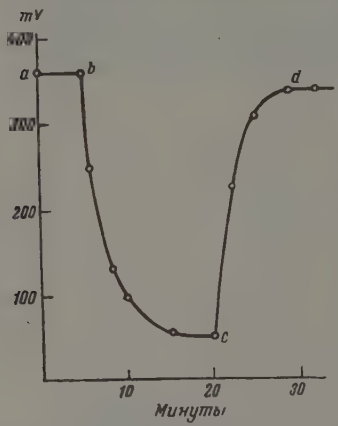


Рис. 7. Кривая изменения поверхностного потенциала пленки пальмитиновой кислоты на растворе $\cdot 10^{-3} N$ (pH = 3,2) $HClO_4$; точка b соответствует введению под монослой $Hg_2(ClO_4)_2$ до концентрации $\cdot 10^{-4} N$; точка c — подкислению раствора под монослоем до pH = 2

Таким образом результаты проведе ных опытов показывают, что под вли нием катионов Hg_2^{2+} и Hg^{2+}, адсорбирова ных из раствора, монослой пальмитин вой кислоты претерпевает превращени в результате которых образуется нов пленка. Для выяснения характера обр зующейся пленки представлялось суще венным исследовать вопрос об обратим сти этого процесса. С этой целью под м нослой, нанесенный на раствор хлорн кислоты с pH = 2,9, поверхностный п тенциал которого был равен 360 m вводился раствор $Hg_2(ClO_4)_2$ до достиж ния концентрации $1 \cdot 10^{-4} N$, что вызыва резкое падение поверхностного потенц ала. После установления постоянно потенциала раствор под монослоем по кислялся до pH = 2, в результате че наблюдался быстрый рост потенциала значения, близкого к первоначальном Результаты этого опыта приведены рис. 7. Отрезок ab кривой характеризу постоянство потенциала монослоя на ра творе с pH = 2,9 в отсутствие ионов ртути, точка b соответствует м менту введения под монослой $Hg_2(ClO_4)_2$, а наступившее вслед за эт падение потенциала вдоль участка bc характеризует процесс разр шения монослоя. В момент времени, соответствующий точке c, раств под монослоем подкислен до pH = 2, что и вызывает рост потенциала участке кривой cd. Этот результат свидетельствует о восстановлении ра рушенного монослоя и, следовательно, об обратимости изучаемого пр цесса.

Обсуждение результатов

На основании приведенных выше экспериментальных данных уст новлено, что взаимодействие между адсорбированными в поверхностн слое ионами Hg_2^{2+}, Hg^{2+} и молекулами пальмитиновой кислоты привод к разрушению монослоя и образованию новой пленки, характеризу щейся следующими параметрами: $A = 10{,}6$ Å^2 (вдвое меньше, чем монослое) и $\Delta V = 100$ mV.

Из того факта, что площадь поперечного сечения углеводородн части молекулы жирной кислоты в монослое (при самой плотной уп ковке), как установлено многими исследованиями, не может быть мен 20 Å^2, следует, что в нашем случае при образовании новой пленки пол вина молекул пальмитиновой кислоты тем или иным образом удаляет из монослоя. Рассматривая возможные пути удаления молекул, мы уб дились в том, что в этом случае не имеет места растворение части мол кул пальмитиновой кислоты в объеме раствора, на которое указыва Адам и Миллер [14], разбирая причины разрушения монослоя жирн

кислоты на растворах с pH = 9. Легко также видеть, что причиной разрушения монослоя в рассматриваемом случае не является процесс далеко идущей агрегации с образованием двумерного коллоида, который наблюдал Д. Л. Талмуд [17] при взаимодействии монослоя миристиновой кислоты с некоторыми катионами, в результате которого происходило почти полное освобождение поверхности раствора от пленки.

Анализ полученных результатов убеждает нас в том, что в рассмотренном случае мы имеем дело с образованием в поверхностном слое бимолекулярной пленки пальмитата ртути. Можно себе представить, что процесс образования такой бимолекулярной пленки идет в две стадии. Первая из них заключается в образовании пальмитата ртути в результате протекающей в поверхностном слое химической реакции, а вторая — в ассоциации молекул пальмитата под влиянием сильного электростатического взаимодействия их полярных групп в мицеллы, состоящие из двух молекул металлического мыла, ориентированных таким образом, что одна из углеводородных цепочек направлена внутрь раствора. Очевидно, что такая ориентация может быть осуществлена в том случае, когда электростатические силы, действующие между полярными частями молекул, больше или равны адсорбционным силам, стремящимся вытолкнуть гидрофобные части молекул на поверхность.

Таблица 2

pHg_2^{2+}	pH	k'
3	2,17	1,34
4	2,70	1,40
5	3,25	1,50
		$k'_{ср}=1,42$

Если такое представление о процессе превращения мономолекулярной пленки в бимолекулярную под влиянием ионов ртути справедливо, то последний должен сопровождаться уменьшением на половину числа молекул пальмитиновой кислоты, ориентированных в монослое, а также значительным снижением величины поверхностного потенциала, вследствие компенсации зарядов противоположно направленных полярных групп. Приведенный выше опытный материал подтверждает такое предположение. Как было показано в экспериментальной части, процесс образования бимолекулярной пленки пальмитата ртути является обратимым, протекающим при постоянном соотношении концентрации ионов ртути и pH раствора. Это дает основание полагать, что при постоянном двумерном давлении и температуре в поверхностном слое устанавливается двухфазное равновесие:

$$\text{монослой} + Hg_2^{2+} \rightleftarrows \text{бимолекулярный слой} + 2H^+.$$

Иначе говоря, этот случай можно рассматривать как пример гетерогенного равновесия, в котором несмешивающиеся слои являются конденсированными фазами.

Константа равновесия такой гетерогенной реакции определяется как

$$K = \frac{[H^+]^2}{[Hg_2^{2+}]} \text{ или } -\lg K = k' = 2pH - p\,Hg_2^{2+}.$$

Как видно из табл. 2, величина k', вычисленная для трех значений критической концентрации ионов Hg_2^{2+}, лежащих в интервале 10^{-5}—$10^{-3}N$, обнаруживает удовлетворительное постоянство.

Таким образом сдвиг равновесия в сторону образования бимолекулярной пленки, очевидно, может быть осуществлен при условии когда $k' < 1,42$, в то время как переход в устойчивый мономолекулярный слой должен происходить при $k' > 1,42$. Действительно, как следует из приведенных выше результатов, такой переход бимолекулярной пленки в мономолеку-

лярную, и обратно, наблюдался при соответствующем изменении pH ра
твора под пленкой.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину з
обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Методом измерения поверхностного потенциала и двумерного дав
ления была исследована поверхностная реакция между монослоем пал
митиновой кислоты и катионами одно- и двувалентной ртути.

2. Показано, что под влиянием адсорбированных в поверхностно
слое ионов ртути происходит превращение мономолекулярной плен
ки пальмитиновой кислоты в бимолекулярную пленку пальмитат
ртути. Определена константа равновесия этого фазового перехода

3. На основании анализа $\pi - A$- и $\Delta V - A$-кривых рассмотрен ме
ханизм образования бимолекулярной пленки и характер ее ориентаци
в поверхности раздела.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
6.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2400, 1937.
2. K. B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1007, 1935.
3. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 13, 406, 1939.
4. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Карпова, 4, 71, 1925
5. М. А. Герович, Д. С. Варгин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1075, 1937.
6. М. А. Герович, О. Капцан, Ж. физ. химии, 23, 445, 1949.
7. А. И. Панкратов, Ж. физ. химии, 12, 549, 1938.
8. J. Mitchell, E. Rideal, J. Shulman, Nature, 139, 625, 1937
9. D. Beischer, J. Phys. Chem., 57, 134, 1953.
10. F. Bowden, A. Moore, Research (London), 2, 585, 1949.
11. М. А. Герович, Р. И. Каганович, И. Ф. Резник, Ж. физ. химии 25, 1198, 1951.
12. М. А. Герович, Р. И. Каганович, Ж. физ. химии, 25, 129, 1951.
13. C. Layons. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 124, 344, 1929.
14. N. Adam, J. Miller, Proc. Roy. Soc., A 142, 401, 1933.
15. А. А. Трапезников, Докторская диссертация, М., 1956.
16. J. Guyot, Ann. de phys., (10), 2, 501, 1924.
17. Д. Л. Талмуд, Изв. АН СССР, Сер. химич., 5, 1103, 1937.

ADSORPTION OF IONS ON MONOLAYERS

IV. INTERACTION BETWEEN MONO-AND DIVALENT MERCURY IONS AND A MONOLAYER OF PALMITIC ACID

M.A. Gerovich, *R. I. Kaganovich* and *V. V. Sobol'* (*Moscow*)

Summary

The surface reaction between a monolayer of palmitic acid and mono and divalent mercury ions has been investigated by means of surface potential and two-dimensional pressure measurements. It has been shown that owing to the mercury ions adsorbed in the monomolecular layer of palmitic acid the latter is converted to a bimolecular film of mercury palmitate. The equilibrium constant of this phase transition has been determined.

On the basis of an analysis of $\pi - A$ and $\Delta V - A$ curves the mechanism of the bimolecular film formation has been discussed as well as the nature of its orientation in the interface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА АМАЛЬГАМЕ ТАЛЛИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

Л. И. Богуславский и Б. Б. Дамаскин

Для исследования строения двойного слоя и для понимания механизма лектродных процессов необходимо знание потенциала нулевого заряда лектрода. Поэтому определение точек нулевого заряда представляет нтерес для электрохимической кинетики. В случае жидких электродов тот процесс не представляет затруднений; подробный обзор известных меодов был недавно дан Грэмом и сотрудниками [1]. Однако описанные етоды неприменимы для определения точек нулевого заряда на твердых лектродах. В этом случае положение точки нулевого заряда может быть становлено либо по максимуму кривой зависимости твердости металла т потенциала [2], либо, точнее, при помощи измерения емкости двойного лоя в разбавленных растворах. Как следует из теории двойного слоя [3], ри отсутствии специфической адсорбции вблизи точки нулевого заряда тепень диффузности двойного слоя наибольшая, и, следовательно, мкость его наименьшая. Таким образом, точка нулевого заряда моет быть найдена по положению минимума на кривой дифференциальной мкости, измеренной в разбавленных растворах неадсорбирующихся лектролитов. Этим методом были определены нулевые точки свинца, аллия, кадмия и некоторых других твердых металлов, а также окислов электронной проводимостью [4—7]. Однако в количественной форме еория двойного слоя до сих пор могла быть применена лишь в случае идкого ртутного электрода ввиду недостаточной точности измерений на вердых металлах.

В настоящей работе метод измерения дифференциальной емкости был рименен для определения точки нулевого заряда на электроде из амальамы таллия. Потенциалы нулевого заряда на амальгамах таллия были змерены А. Н. Фрумкиным и А. В. Городецкой [8] при помощи электрокапиллярных кривых; А. Н. Фрумкиным и Ф. Дж. Сервисом [9] о методу нулевых растворов, а также А. В. Городецкой и Б. Н. Кабаовым [10] при помощи метода краевых углов. Все три метода дали хорошо овпадающие результаты, которые в настоящей работе могли быть использованы для проверки метода дифференциальной емкости применительно амальгамным электродам.

Известно, что емкость на идеально поляризуемых электродах не зависит от частоты применяемого для измерений переменного тока [11,12]. то же время в случае твердых электродов обычно наблюдается дисперия емкости с частотой, мало зависящая от потенциала и в некоторых случаях, по-видимому, уменьшающаяся при выглаживании поверхности еталла [4—6, 13]. В связи с этим представляло интерес изучить также лияние частоты переменного тока на абсолютную величину емкости войного слоя на амальгамном электроде в зависимости от концентрации мальгамы.

Экспериментальная часть

Методика. В настоящей работе для измерения емкости амальгамного капел ного электрода использовали схему импедансного моста, описанную в принципе Грэм [11] и В. И. Мелик-Гайказяном [12] с некоторыми изменениями, внесенными одн из авторов [14]. Спецификой измерения дифференциальной емкости на капельном эл ктроде является изменение емкости двойного слоя и сопротивления раствора с рост капли. Площадь капли s в момент баланса моста можно найти на формуле

$$s = km^{2/3}\tau^{2/3},$$

зная массу амальгамы m, вытекающую из капилляра в единицу времени, и время прошедшее с момента отрыва капли до момента баланса моста. Коэффициент k $= \sqrt[3]{36\pi/\rho^2}$ (где ρ—плотность амальгамы). Для определения времени τ применяли эле трические часы с делением в 0,01 сек. Включение и выключение часов производили а томатически при помощи реле, схема которого приведена на рис. 1.

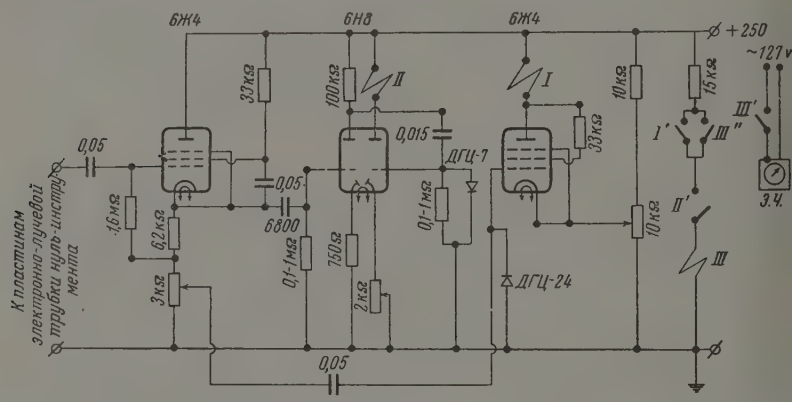


Рис. 1. Схема реле для автоматического включения и выключения электрическ часов

Реле работает следующим образом. В момент отрыва капли в измерительной ди гонали моста наблюдается импульс напряжения, так как сопротивление системы во растает, а емкость падает почти до нуля. Этот сигнал с пластин электронно-лучев трубки нуль-инструмента проходит через катодный повторитель, собранный на перв лампе *6Ж4*, детектируется диодом *Д1 Ц-24* и отпирает вторую лампу *6Ж4*, котор заперта в отсутствие сигнала. Реле *I* замыкает контакты *I'*. Вторая половинка лам *6Н8* при отсутствии баланса заперта, так как на сетку подается сигнал отрицательн полярности благодаря диоду *ДГЦ-7*. Реле *II*, включенное в анодную цепь этой лампы не работает, а так как оно имеет нормально-замкнутые контакты *II'*, то реле *III* зам кает контакты *III'* и включает электрочасы. Поскольку реле *III* имеет блокировку *III* то часы включены до тех пор, пока не разомкнется реле *II*. Это соответствует момент баланса моста, когда разность потенциалов в измерительной диагонали моста рав нулю. В этот момент напряжение, запирающее вторую половинку лампы *6Н8*, мин мально, лампа отпирается, и через обмотку реле *II* течет ток. Контакты *II'* размык ются и прерывают ток в обмотке реле *III*, которое таким образом выключает час

Исследуемым электродом в настоящей работе служил капельный электрод амальгамы таллия. Его отличие от обычных полярографических электродов заключ лось в том, что для более равномерной поляризации кончик капилляра оттягивали целью устранения экранировки капли краями капилляра [11]. Вспомогательным элек родом служила платиновая сфера, симметрично окружавшая капельный электрод имевшая два выреза: сверху для ввода капилляра и снизу — для удаления отрыва щихся капель амальгамы. В качестве электрода сравнения использовали нормальн каломельный электрод (н. к. э.); все данные по потенциалам приведены в работе в вол тах против н. к. э. Измерения проводили на частотах 50, 400, 2500 и 10 000 *гц*. В ра творах с концентрацией ниже 0,01 *N* применение частот выше 400 *гц* было затрудн тельно из-за малой чувствительности моста, так как емкостное сопротивление в это случае становится гораздо меньше омического.

Особенностью работы с амальгамными электродами является возможность легко окисления амальгамы. В результате этого происходит засорение капилляра, и скорос

ытекания амальгамы может меняться, что неизбежно приведет к ошибкам в определе-
ии поверхности капли [см. уравнение (1)]. Обычно, чтобы избежать этих нежелатель-
ых последствий, через систему, в которой находится амальгама, длительное время
родувается водород. В настоящей работе эта трудность была преодолена следующим
бразом. Используемый в работе капилляр непосредственно припаивали к сосуду,
котором находилась амальгама таллия. Поверх амальгамы наливали слой бидистил-
ата, и амальгаму подвергали сильной катодной поляризации. В этом случае окисления
мальгамы не происходило, и скорость ее вытекания из капилляра оставалась постоян-
ой в пределах ошибок опыта.

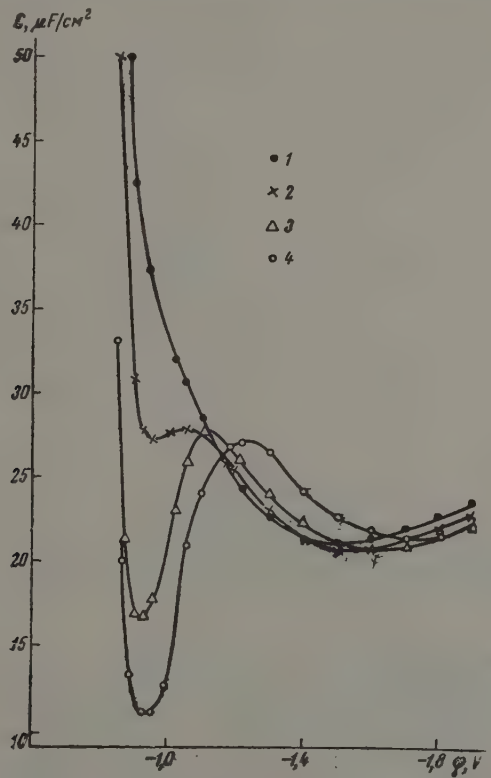


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в растворах NaF при 400 *гц*: *1* — 0,9; *2* — 0,1; *3* — 0,01; *4* — 0,002 *N*

Амальгаму приготовляли из металлического таллия высокой степени чистоты
ртути, предварительно очищенной обычным методом, а затем дважды перегнанной
вакууме. Анализ амальгамы производили по методике Даниэльса [15]. Для этого на-
еску амальгамы помещали в избыток титрованной серной кислоты и через капилляр,
огруженный в амальгаму, просасывали воздух. После разложения амальгамы избы-
ок кислоты оттитровывали. Все соли дважды перекристаллизовывали из бидистиллата
прокаливали. Для приготовления растворов применяли бидистиллат. Перед опытом
ерез исследуемый раствор для удаления растворенного кислорода в течение 1,5 час.
ропускали ток очищенного водорода. Все опыты производили при комнатной темпе-
атуре 18—20°.

Результаты измерений дифференциальной ем-
ости. Нами были измерены кривые емкости 40%-ной амальгамы тал-
ия в 0,9; 0,1; 0,01; и 0,002 *N* растворах NaF на частоте 400 *гц*. Полу-
ченные данные приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, минимум на
ривой емкости наиболее ярко выражен в 0,002 *N* NaF (10,8 μF/*см*²) и
остепенно исчезает с увеличением концентрации раствора: 16,8 μF/*см*²
0,01 *N* и 27,4 μF/*см*² в 0,1 *N*. В 0,9 *N* растворе NaF минимум на кривой

дифференциальной емкости полностью отсутствует, что указывает на свя минимума с диффузностью двойного слоя вблизи точки нулевого заряд Действительно, потенциал минимума на кривой емкости в 0,01 N Na которая измерялась наиболее тщательно, равен — 0,925, а точка нулево заряда 41,5%-ной амальгамы таллия, определенная в 1 N Na_2SO_4 м тодом электрокапиллярных кривых, лежит при —0,930 [8]. Известн

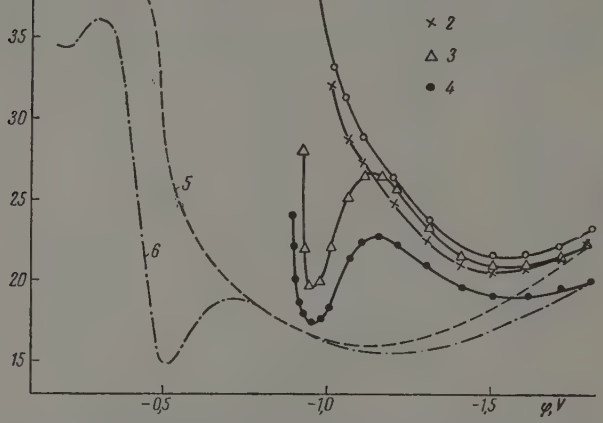
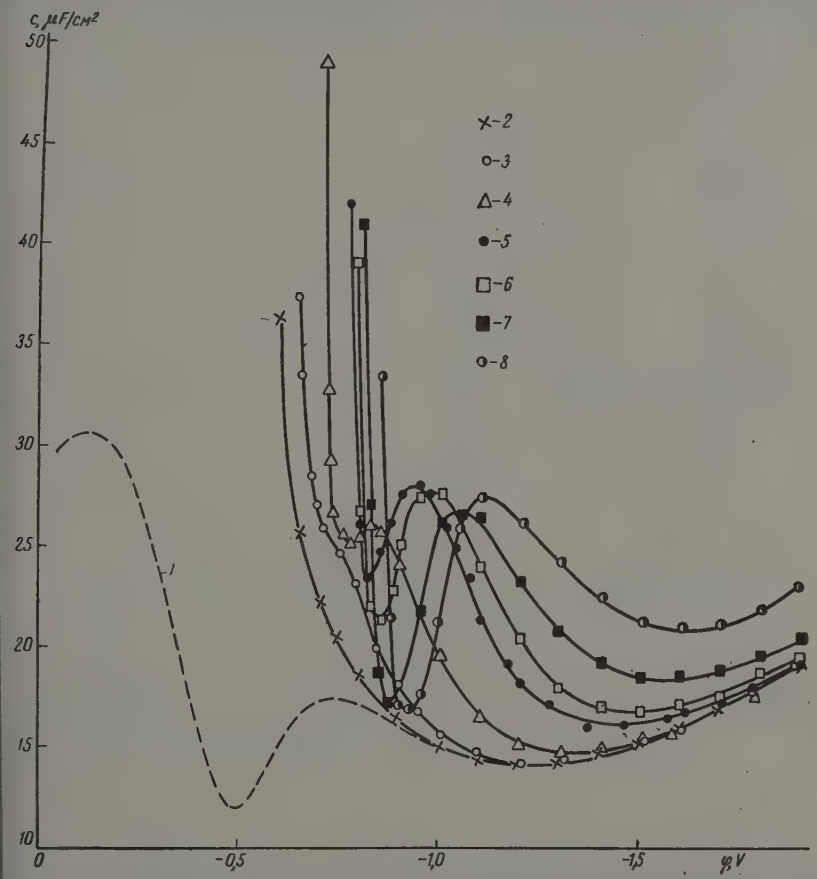


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия и ртути в растворах KCl. Амальгама Tl: *1* — ,1N, 400 *гц*; *2* — 0,1 N, 10 000 *гц*; *3* — 0,01 N, 400 *гц*; *4* — 0,01 N, 10 000 *гц*; ртуть: *5* — 0,1 N; *6* — 0,01 N

что минимум на кривых емкости вблизи нулевого заряда в присутс вии поверхностно-активных анионов сдвигается в сторону отрицательны потенциалов [16]. На рис. 3 представлены кривые емкости 40%-ной амал гамы таллия, измеренные в 0,1 и 0,01 N растворах KCl при частотах 40 и 10 000 *гц*. В 0,01 N KCl минимум емкости лежит при потенциал —0,950, т. е. на 25 mV отрицательнее, чем в случае 0,01N NaF, не проявляю щего специфической адсорбции на поверхности ртути [17]. Интересн отметить, что кривая дифференциальной емкости 40%-ной амальгам таллия в 0,1 N NaF имеет минимум вблизи точки нулевого заряда, тогд как в случае ртути он отсутствует (рис. 2). Как показали расчеты, это результат связан с тем, что емкость плотного слоя для 40%-ной амал гамы таллия заметно больше, чем для ртути. Однако при переходе к 0,1 N раствору KCl минимум на кривой емкости исчезает также и в случа 40%-ной амальгамы таллия (рис. 3), что опять-таки связано со специфи ческой адсорбцией аниона Cl^-, уменьшающей диффузность двойного сло вблизи точки нулевого заряда.

Для изучения зависимости положения точки нулевого заряда от кон центрации амальгамы таллия нами были измерены кривые емкости боле разбавленных амальгам таллия вплоть до 0,01%. Результаты измерени в 0,01 N NaF представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, глубина ми нимума по мере разбавления амальгамы уменьшается, а сам минимум сдви гается в сторону положительных потенциалов. В случае 0,1%-ной амаль гамы таллия минимум полностью исчезает. Резкий подъем кривой емкост слева от минимума вызван псевдоемкостью. Действительно, в случае обра тимой электродной реакции, к которой в первом приближении може

ыть отнесена реакция ионизации таллия, у поверхности электрода обра-
уется равновесная концентрация ионов металла. Для различных амаль-
ам таллия равновесная концентрация ионов Tl^+ в точке нулевого заряда
ыла определена в работе А. Н. Фрумкина и Ф. Дж. Сервиса [9], причем
ыло показано, что эта концентрация увеличивается с разбавлением амаль-
амы вплоть до 0,1%. С другой стороны, величина псевдоемкости тем



ис. 4. Кривые дифференциальной емкости ртути и амальгам таллия различных
онцентраций в 0,01 *N* NaF при 400 *гц*: *1* — ртуть; *2* — 0,01% Tl; *3* — 0,1% Tl;
4 — 1,2% Tl; *5* — 5,0% Tl; *6* — 9,05% Tl; *7* — 19,22% Tl; *8* — 40,0% Tl

ольше, чем выше равновесная концентрация ионов металла у поверх-
ости электрода [18]. Таким образом, чем разбавленнее амальгама таллия,
ем более сказывается псевдоемкость при определении точки нулевого
аряда и тем меньше глубина минимума на кривой емкости. Естественно
редположить, что вызванный псевдоемкостью подъем кривой может
е только уменьшить глубину минимума, но и сместить его в сторону более
рицательных потенциалов. Действительно, сравнивая результаты, по-
ученные для точки нулевого заряда на амальгамах таллия А. Н. Фрум-
иным и А. В. Городецкой [8], а также А. Н. Фрумкиным и Ф. Дж. Сер-
исом [9], с потенциалами минимума емкости (рис. 4), нетрудно заметить,
то в случае разбавленных амальгам потенциалы минимума лежат на
)—80 mV отрицательнее точек нулевого заряда, полученных при помощи
лектрокапиллярных кривых и методом нулевых растворов. Таким обра-

зом определение точки нулевого заряда по положению минимума на кр
вых емкости в разбавленных растворах приводит к правильным резул
татам лишь в случае концентрированной амальгамы таллия, когда равн
весная концентрация ионов Tl^+ у поверхности электрода достаточн
мала.

В настоящей работе исследовалась также зависимость емкости двой
ного слоя на амальгаме таллия от частоты переменного тока. Оказалос
что в случае разбавленных амальгам в пределах от 400 до 10 000 *гц* ди

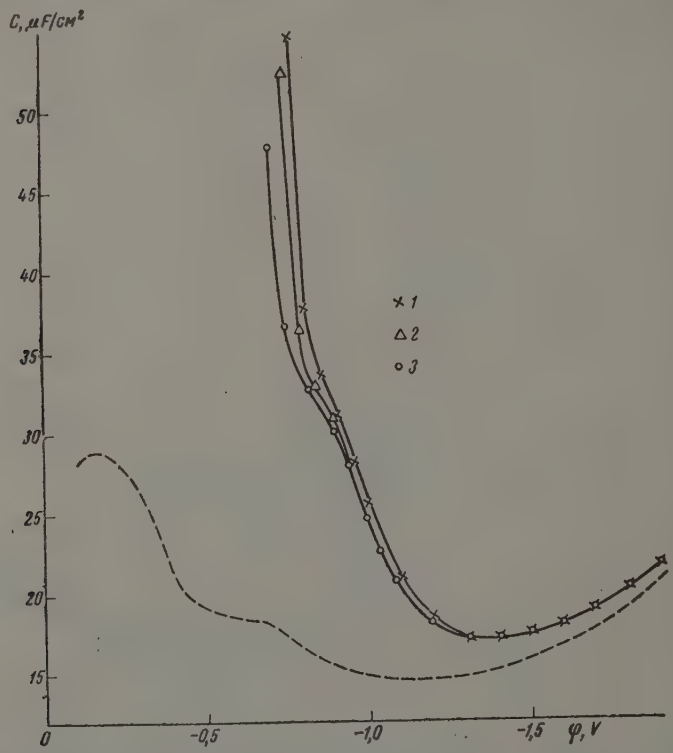


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости ртути (пунктирная кривая) и 4,6%-ной амальгамы таллия в 0,1 *N* NaF при частотах: *1* — 50; *2* — 400 и *3* — 10 000 *гц*

персия емкости с частотой отсутствует, за исключением самой положител
ной области потенциалов, где дисперсия связана с псевдоемкостью (рис. 5
Однако в случае 40%-ной амальгамы таллия дисперсия емкости с част
той наблюдается при всех потенциалах. На рис. 6 приведены крив
емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,1 *N* растворе NaF при частот
50, 400 и 10 000 *гц*. Как видно из рисунка, в интервале потенциал
от — 1,9 и до — 1,4 разница в величинах емкости, измеренных при ч
стотах 50 и 10 000 *гц*, составляет в пределах ошибок опыта 2 μF/*см*². П
более положительных потенциалах наблюдается резкое возрастание ди
персии, связанное с влиянием псевдоемкости. Аналогичная зависимос
емкости от частоты переменного тока была получена нами в случ
40%-ной амальгамы таллия в 0,9 и 0,01 *N* растворах NaF, а также в 0
и 0,01 *N* растворах хлористого калия (рис. 3).

Обсуждение результатов

Для подтверждения вывода о том, что минимум на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах 40%-ной амальгамы таллия связан с диффузностью двойного слоя и, следовательно, определяет точку нулевого заряда, нами был произведен расчет кривых емкости для 40%-ной амальгамы таллия в 0,1; 0,01 и 0,002 N растворах, исходя из экспериментальной кривой в 0,9 N NaF. Дифференциальная емкость

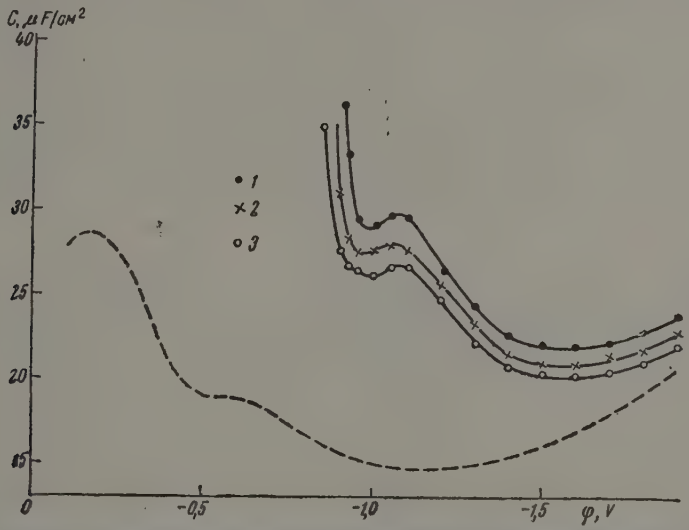


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости ртути (пунктирная кривая) и 40,0%-ной амальгамы таллия в 0,1 N NaF при частотах: *1* — 50; *2* — 400 и *4* — 10 000 *гц*

электрода может быть представлена как результат последовательного соединения двух конденсаторов, эквивалентных плотной и диффузной частям двойного слоя. Таким образом

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_г} + \frac{1}{C_д}, \tag{2}$$

где C — общая измеряемая емкость двойного слоя; $C_г$ — емкость плотной части двойного слоя, которая в случае отсутствия специфической адсорбции, согласно предположению Грэма [19], является функцией плотности заряда q и не зависит от концентрации раствора, и $C_д$ — емкость диффузного слоя, которую для 1-1-валентного электролита нетрудно рассчитать по уравнению [20]:

$$C_д = 19{,}49\,(137\,c + q^2)^{1/2}, \tag{3}$$

где q—заряд поверхности в μ кул/*см*² и c — концентрация раствора в *моль/л*. Расчет производился следующим образом. Сначала емкость в 0,9 N NaF, измеренная при 50 *гц*, представлялась в зависимости от заряда поверхности; причем заряд, соответствующий данному потенциалу, находился численным интегрированием по формуле:

$$q = \int_0^{\varphi_a} C d\varphi, \tag{4}$$

где φ_a — потенциал, измеренный относительно точки нулевого заряда 40%-ной амальгамы таллия. Затем по уравнению (2) из экспериментальных величин емкости и рассчитанных значений $C_д$ [уравнение (3)] определялась емкость плотного слоя $C_г$ в функции заряда электрода q. Используя найденные величины $C_г$ и рассчитанные значения $C_д$ для 0,1; 0,01 и 0,002 N растворов, по уравнению (2) рассчитывалась общая дифференциальная емкость для соответствующих растворов в зависимости от q.

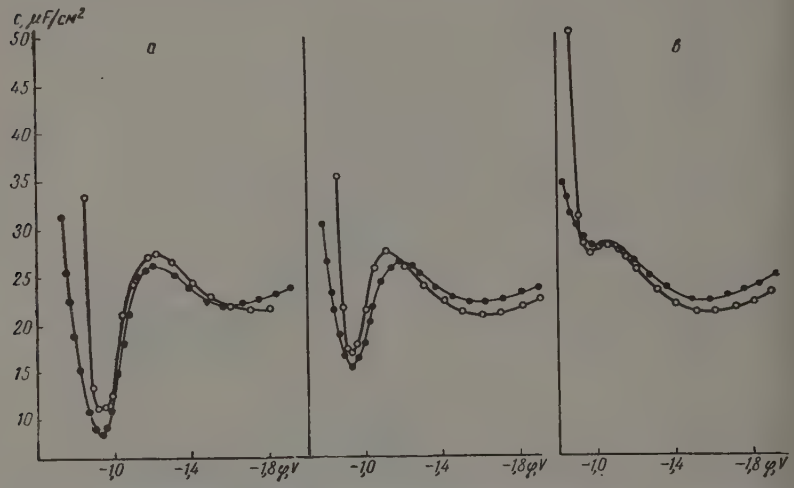


Рис. 7. Рассчитанные и экспериментальные кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в растворах NaF: *а* — 0,002 N; *б* — 0,01 N и *в* — 0,1 N; черные точки — расчет; светлые — эксперимент

Величины потенциалов, соответствующих данному заряду, определялись численным интегрированием по уравнению:

$$\varphi_a = \int_0^q \frac{1}{C}\, dq. \qquad (5)$$

Результаты расчета представлены на рис. 7 (*а*, *б*, *в*), где для сравнения изображены также экспериментальные кривые емкости 40%-ной амальгамы таллия, измеренные в соответствующих растворах NaF при 400 *гц*. Как видно из рисунка, форма и расположение опытных и расчетных кривых оказываются аналогичными, что указывает на применимость теории двойного слоя для электродов из 40%-ной амальгамы таллия. Однако полное совпадение отсутствует, причем расхождения превышают ошибки измерений. В области положительных потенциалов расхождение вызвано псевдоемкостью. С другой стороны, использованный в работе метод расчета Грэма [19] предполагает, что при одинаковом заряде поверхности емкость плотного слоя не зависит от концентрации электролита, что возможно только при отсутствии специфической адсорбции ионов, входящих в состав электролита и образующих обкладку двойного слоя. По-видимому, это предположение хуже выполняется в случае амальгамы таллия, чем в случае ртути. Для того чтобы объяснить такое отклонение, нет необходимости прибегать к предположению о специфической адсорбции ионов F^- или Na^+ на поверхности амальгамы таллия. Достаточно, что-

бы условия адсорбции ионов, определяемые их эффективными радиусами, были несколько различны для обеих металлических систем. В этом случае изменение концентрации атомов таллия при постоянном заряде должно оказывать влияние на строение двойного слоя. Но поскольку состав поверхности амальгамы таллия меняется с потенциалом [8], то изменение концентрации электролита должно влиять на адсорбцию атомов таллия и, следовательно, на емкость плотного слоя при постоянном заряде поверхности.

Другим заслуживающим внимания результатом является наличие постоянной дисперсии емкости двойного слоя при отрицательных потенциалах в случае 40%-ной амальгамы таллия. Эту дисперсию емкости нельзя объяснить ни реакцией ионизации таллия при столь отрицательных потенциалах, ни реакцией разряда ионов Tl^+, возможно, присутствующих в растворе в результате разложения накопляющейся на дне ячейки амальгамы таллия. В самом деле, как было установлено нами, кривые емкости в случае добавок в раствор ионов Tl^+ имеют такой же вид, как и при отсутствии добавок. Кроме того, для более разбавленных амальгам дисперсия емкости с частотой отсутствует в этой области потенциалов (рис. 5).

Если предположить, что теплота адсорбции воды на поверхности 40%-ной амальгамы таллия больше, чем на поверхности ртути, то, согласно Бокрису и Конуэю [13], дисперсию емкости с частотой при отрицательных потенциалах можно объяснить замедленной релаксацией находящихся в двойном слое молекул H_2O. С другой стороны, как показали А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая [8], на отрицательно заряженной поверхности амальгамы имеет место отрицательная адсорбция атомов таллия; поэтому второй причиной дисперсии емкости в этой области потенциалов может быть замедленное установление адсорбционного равновесия.

Выяснение причин дисперсии емкости на 40%-ной амальгаме таллия, мало зависящей от потенциала, требует дальнейшего исследования. Тем не менее, интересно было установить, при каких частотах результаты измерений соответствуют истинным значениям емкости двойного слоя. Для этого было проведено сравнение разности зарядов на 40%-ной амальгаме таллия и ртути при потенциале — 1,85, определенной из электрокапиллярных кривых в 1 N Na_2SO_4 [8] и путем интегрирования кривых емкости в 0,9 N NaF, измеренных при различных частотах.

Как показали расчеты, совпадение разностей зарядов, определенных обоими методами, наблюдается лишь при низких частотах переменного тока. В самом деле, разность зарядов, найденная из электрокапиллярных кривых, составляет 1,20 *μкул/см²*, а из кривой емкости при 50 *гц* — 1,0 *μкул/см²*. Таким образом истинные значения емкости двойного слоя 40%-ной амальгамы таллия в области отрицательных потенциалов соответствуют результатам измерений при малых частотах переменного тока.

Выражаем искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и исключительное внимание к работе. Выражаем благодарность Б. С. Секованову за ценные советы при конструировании реле.

Выводы

1. Разработана методика получения кривых дифференциальной емкости на амальгамном капельном электроде.

2. Измерены кривые емкости амальгам таллия (от 0,01 до 40%) в растворах NaF и KCl различных концентраций при частотах переменного тока от 50 до 10 000 *гц*. Минимум на кривой дифференциальной емкости в разбавленных растворах совпадает с точкой нулевого заряда в случае

40%-ной амальгамы таллия и лежит отрицательнее нее, в случае более разбавленных амальгам.

3. По значениям дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,9 N NaF при 50 *гц* рассчитаны кривые емкости в 0,1; 0,01 и 0,002 N растворах. Форма и расположение опытных и расчетных кривых оказываются аналогичными, что указывает на применимость теории двойного слоя для электродов из 40%-ной амальгамы таллия.

4. Показано, что в случае 40%-ной амальгамы таллия на кривых дифференциальной емкости при отрицательной поляризации наблюдается дисперсия с частотой, мало зависящая от потенциала; причем истинные значения емкости двойного слоя определяются при низких частотах переменного тока.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 12.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Grahame, R. P. Larsen, M. A. Poth, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2978, 1949; D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings a M. A. Poth, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1207, 1952.
2. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Ж. физ. химии, 19, 1, 1945.
3. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, 1924.
4. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 22, 925, 1948; 24, 337, 1950.
5. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 6, стр. 5, 1957.
6. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, Докл. АН СССР, 109, 586, 1956; Ж. физ. химии, 31, 1992, 1957; Докл. АН СССР, 114, 826, 1957.
7. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 99, 805, 1954.
8. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 451, 1928.
9. А. Н. Фрумкин, Ф. Дж. Сервис, Ж. физ. химии, 1, 52, 1930.
10. А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 4, 529, 1933.
11. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
12. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 560, 1952.
13. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, J. Chem. Phys., 28, 707, 1958.
14. Б. Б. Дамаскин, Ж. физ. химии, 32, 2199, 1958.
15. R. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1745, 1919.
16. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 19, 171, 1945.
17. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819, 1954.
18. F. Krüger, Z. phys. Chem., 45, 1, 1903.
19. D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441, 1947.
20. M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc., 50, 373, 1954.

DETERMINATION OF ZERO CHARGE POINTS ON THALLIUM AMALGAM BY DIFFERENTIAL CAPACITY MEASUREMENTS

L. I. Boguslavskiĭ and *B. B. Damaskin* (*Moscow*)

Summary

A procedure has been developed for determining differential capacity curves on a amalgamated dropping electrode. Capacity curves of thallium amalgam (from 0.01% to 40%) in NaF and KCl solutions of various concentration have been obtained at alternating current frequencies of 50 to 10000 Hz. The minimum on the differential capacity

urves in dilute solutions coincides with the zero charge point in the case of 40% thal-
ium amalgam and is more negative than the zero charge point in the case of more dilute
malgams. The capacity curves for 0.1 N, 0.01 N and 0.002 N solutions of NaF have
een plotted from values for the differential capacity of 40% thallium amalgam in 0.9 N.
aF at 50 Hz. The shape and position of the experimental and theoretical curves have
een found to be similar, indicating the applicability of the double layer theory to elec-
rodes of 40% thallium amalgam. It has been shown that in the case of the 40% amalgam,
luring negative polarization, dispersion on the differential capacity curves with
requency occurs, little dependent upon the potential, the true values of the double
ayer capacity being obtained at low frequencies.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТРАВЛЕНИИ И ПРОМЫВКЕ КРЕМНИЯ

В. С. Сотников и А. С. Белановский

Электрические параметры кристаллических полупроводниковых диодов, триодов и их стабильность существенно зависят от состояния поверхности полупроводника. Поэтому проведение исследований по изучению поверхностных состояний представляет как теоретический, так и практический интерес.

В литературе имеется мало работ об адсорбционных свойствах металлического кремния и германия.

В. И. Ляшенко и И. И. Степко [1] исследовали адсорбцию углекислоты, кислорода, бензола, этилового и метилового спиртов, ацетона и паров воды и ее влияние на поверхностный заряд и проводимость полупроводника.

Кларк [2] исследовал влияние адсорбированного кислорода на проводимость германия. Лоу [3, 4] исследовал адсорбцию паров воды, азота, водорода, окиси углерода и углекислого газа на германии и двуокиси германия.

Эриксен и Статс [5] исследовали влияние диоксана, ацетона и паров воды на поверхностную проводимость германиевых и кремниевых диодов.

Однако в литературе совершенно отсутствуют материалы по исследованию адсорбции поверхностью кремния ионов различных металлов, содержащихся в качестве загрязняющих примесей в щелочках, кислотах и воде. Используемые для травления кремния плавиковая и азотная кислоты или щелочи могут содержать такие примеси, как железо, медь и другие тяжелые металлы в концентрациях от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$%.

Это относится и к дистиллированной воде, применяемой для промывки полупроводниковых материалов и приборов.

В связи с этим исследование поведения примесей в процессе травления и промывки кремния является весьма важным вопросом, так как наличие их на поверхности, даже при малом содержании, может оказывать отрицательное влияние на электрические свойства материала или прибора, в котором он используется.

В работе использовались радиоактивные индикаторы: Cu^{64}, Ag^{110}, Au^{194}, In^{114}, Sb^{124}, P^{32}, Fe^{55}, Zn^{65}, Rb^{86} и Na^{24}.

Экспериментальная часть

Методика. Работу проводили на шлифованных кремниевых пластинках (образцы) размером $3 \times 3 \times 0{,}25$ *мм*, нарезанных из кремния *p*-типа, ориентированного в плоскости (111), с удельным сопротивлением 15 $\Omega \cdot$ *см*.

Перед травлением образцы обезжиривали в ацетоне и промывали в бидистиллате.

Травитель готовили из дважды перегнанных кислот (42% HF и 60% HNO_3) в соотношении 1 : 4, после чего заражали исследуемым радиоактивным индикатором.

Для повышения чувствительности и точности метода исследование проводили с изотопами высокой удельной активности. Активность адсорбированного элемента измеряли непосредственно на образце (на установке Б-2) с использованием (в зависимости от типа излучения) счетчика МС-7 или МСТ-17.

Для возможности количественного определения числа атомов адсорбированных образцом измеряли активность травителя. С этой целью алюминиевую чашечку покрывали слоем парафина, в котором делали квадратное углубление размером 3×3 *мм*. В приготовленное таким образом углубление помещали 0,01 *мм* травителя, что позво-

лило соблюдать одинаковую геометрию при измерениях активностей образца и травителя.

Определение числа адсорбированных атомов во всех случаях проводили не менее чем на 10 образцах. Воспроизводимость измерений была вполне удовлетворительной. Отклонения от среднего значения не превышали 20—25%, что, вероятно, обусловлено различием поверхности образцов.

Адсорбция кремнием из травителя ионов меди, серебра, золота, индия и сурьмы. В аликвотной части травителя проводили травление образцов в течение 3,0 мин. при комнатной температуре, в посуде из фторопласта.

Таблица 1

Результаты адсорбции кремнием различных элементов из травителя

Элемент	Объемная концентрация элемента в травителе, %	Адсорбировано атомов на 1 $см^2$ поверхности кремния
Cu	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{15}$
Ag	$7,12 \cdot 10^{-3}$	$6,59 \cdot 10^{15}$
Au	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{16}$
Au*	$4,23 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{17}$
In	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{14}$
Sb	$6,52 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{13}$
P	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{16}$
Fe	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{16}$
Zn	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$9,55 \cdot 10^{13}$
Rb	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{13}$
Na	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$4,92 \cdot 10^{16}$

* Работа проводилась на кремнии с удельным сопротивлением 35—40 $\Omega \cdot см$.

С целью удаления с поверхности остатков радиоактивного травителя образцы промывали в холодном бидистиллате, затем подсушивали на фильтровальной бумаге, после чего измеряли их активность.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из приведенных результатов видно, что при травлении кремния в смеси плавиковой и азотной кислот происходит адсорбция различных элементов поверхностью кремния, причем адсорбируемые примеси не удаляются с поверхности при многократной обработке в кипящем бидистиллате (ниже табл. 4).

Для серебра и золота была исследована адсорбция в зависимости от их концентрации в травителе (рис. 1, 2).

Подобного рода зависимость получена также при травлении германия в перекиси водорода, содержащей радиоактивный индикатор Au^{198}. В табл. 2 приведены результаты адсорбции кремнием различных элементов при содержании их в травителе $1 \cdot 10^{-4}$%.

Таблица 2

Результаты адсорбции кремнием меди, серебра, золота, индия и сурьмы из травителя

Элемент	Количество адсорбированных	
	атомов на 1 $см^2$ поверхности кремния	элемента в $г/см^2$ поверхности кремния
Cu	$5,76 \cdot 10^{12}$	$6,16 \cdot 10^{-10}$
Ag	$9,26 \cdot 10^{13}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$
Au	$3,09 \cdot 10^{15}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
In	$1,07 \cdot 10^{13}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$
Sb	$7,30 \cdot 10^{11}$	$1,51 \cdot 10^{-10}$

Характерно отметить, что у элементов первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева при переходе от меди к золоту происходит увеличение адсорбции, что, возможно, находится в опреде-

ленной зависимости от величины электрохимического потенциала элемента:

$$E_{0_{Si/Si^{4+}}} = -0{,}250,$$

$$E_{0_{Cu/Cu^{+}}} = 0{,}3448,$$

$$E_{0_{Ag/Ag^{+}}} = 0{,}7995,$$

$$E_{0_{Au/Au^{+}}} = 1{,}4200,$$

т. е. с увеличением потенциала возрастает адсорбция *.

Как видно из приведенных результатов, при содержании примесей в травителе в концентрации 10^{-3} — 10^{-4}% число адсорбируемых кремнием атомов других элементов по толщине, можно сказать, не превышает одного монослоя.

Адсорбция кремнием из воды ионов меди, серебра, золота, фосфора, железа, цинка, рубидия, сурьмы, натрия и индия. Полупроводниковые материалы и электронно-дырочные переходы после обработки их травителями промываются водой.

Промывка дистиллированной водой или бидистиллатом является последней стадией очистки поверхности от загрязнений.

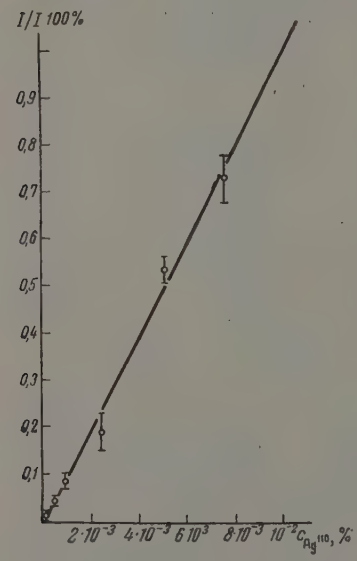


Рис. 1

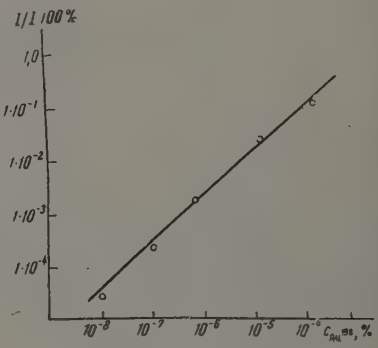


Рис. 2

В связи с этим необходимо выяснить поведение примесей различных ионов, присутствующих в воде, в процессе промывки кремния.

При промывке использовался бидистиллат, зараженный исследуемым радиоактивным индикатором.

Образцы после травления подсушивались на фильтровальной бумаге для удаления с поверхности остатков кислот, затем при нагревании обрабатывались радиоактивным бидистиллатом в течение 3 мин. для серебра, золота и 10 мин. для меди, подсушивались и измерялась активность.

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как и следовало ожидать, при промывке кремния водой также происходит адсорбция ионов различных металлов.

Медь адсорбировалась в бо́льших количествах, чем серебро и золото. Такое различие в адсорбции объясняется различным временем обработки кремния радиоактивным бидистиллатом.

* В работе не рассматривается вопрос состояния (ионное, атомарное), в котором находятся адсорбируемые примеси на поверхности кремния.

Использование комплексообразователей для очистки поверхности кремния. Известно, что комплексообразователи нашли широкое и разнообразное применение в аналитической химии при реакциях разделения элементов, мало отличающихся друг от друга по своим свойствам, при колориметрических, спектрофотометрических и других определениях элементов [6].

Таблица 3

Результаты адсорбции кремнием из воды ионов меди, серебра, золота, фосфора, железа, цинка, рубидия, сурьмы, натрия и индия

Элемент	Объемная концентрация элемента в воде, %	Адсорбировано атомов на 1 $см^2$ поверхности кремния
Cu	$9{,}00 \cdot 10^{-3}$	$5{,}47 \cdot 10^{17}$
Ag	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	$1{,}63 \cdot 10^{15}$
Au	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}24 \cdot 10^{17}$
P	$6{,}10 \cdot 10^{-2}$	$9{,}85 \cdot 10^{16}$
Fe	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}50 \cdot 10^{15}$
Zn	$3{,}19 \cdot 10^{-3}$	$2{,}59 \cdot 10^{14}$
Rb	$8{,}10 \cdot 10^{-3}$	$8{,}70 \cdot 10^{14}$
Sb	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}12 \cdot 10^{16}$
Na	$1{,}03 \cdot 10^{-1}$	$6{,}46 \cdot 10^{16}$
In	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}24 \cdot 10^{17}$

Такие комплексообразователи, как цианистый калий, дитизон, этилендиаминтетрауксусная кислота (трилон-Б) и другие, образуют в растворе с многими металлами прочные комплексные соединения, характеризующиеся малой величиной констант диссоциации.

Поэтому представляло большой интерес исследование возможности использования комплексообразователей для очистки поверхности кремния от адсорбированных примесей различных элементов.

В работе использовались: 1%-ный водный раствор цианистого калия, 0,1%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде или этиловом спирте, 5%-ный раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и цианистый метил.

Образцы кремния 2—3 раза промывались водой для удаления остатков травителя, подсушивались, затем измерялась их активность, после чего обрабатывались комплексообразователем и снова измерялась активность.

Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты обработки поверхности кремния комплексообразователями

Образцы (% оставшегося элемента после обработки)	10 промывок в горячем бидистиллате	10-минутное нагревание в растворе			
		дитизона	KCN	CH_3CN	трилон-Б
Cu	4,4	0,5	0,2	0,5	6,6
Ag	9,2	1	1	21	42*
Au	90	80	25	69*	90

* Образцы кремния обрабатывались два раза по 10 мин.

Табл. 4 с достаточной ясностью показывает целесообразность использования комплексообразователей для обработки полупроводниковых ма-

териалов и электронно-дырочных переходов с целью получения поверхности с высокой степенью чистоты.

В заключение необходимо отметить, что слабый раствор цианистого калия использовался нами для эффективной очистки посуды и различных приборов, зараженных радиоактивными индикаторами.

Выводы

1. Показано, что при травлении кремния в смеси плавиковой и азотной кислот происходит адсорбция поверхностью кремния ионов: Cu, Ag, Au, In и Sb, P, Fe, Zn, Rb, Na.

2. Величины адсорбции составляют 10^{14} — 10^{17} атомов на 1 *см*^{2} поверхности кремния, при содержании в травителе указанных элементов $1 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4}%.

3. Показано также, что при промывке кремния происходит адсорбция из воды ионов Cu, Ag, P,Fe, Zn, Rb, Na, Sb, In и Au [$1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{17}$ атомов на 1 *см*^{2} поверхности кремния].

4. Адсорбция кремнием ионов Ag и Au прямо пропорциональна их содержанию в травителе.

5. Многократная обработка кремния кипящим бидистиллатом практически не снижает числа адсорбированных поверхностью кремния атомов Ag и Au.

6. Использование комплексообразователей (цианистого калия, дитизона и цианистого метила) приводит к резкому уменьшению числа адсорбированных поверхностью кремния атомов указанных выше примесей.

Поступила
15.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ляшенко, И. И. Стенко, Изв. АН СССР, 16, № 2, 1952.
2. E. N. Clarke, Phys. Rev., 91, 756, 1953.
3. J. T. Low, J. Phys. Chem., 59, 1, 67, 1955.
4. J. T. Low, J. Phys. Chem., 59, 6, 543, 1955.
5. W. Erikgen, H. Statz, De-Mars., J. Appl. Phys., 28, 1, 1957.
6. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Москва, 1951 г.

ADSORPTION OF SOME METAL IONS IN THE ETCHING AND WASHING OF SILICON

V. S. Sotnikov **and** ***A. S. Belanovskiĭ*** *(Moscow)*

Summary

It has been shown that during the etching of silicon in a mixture of hydrofluoric and nitric acids adsorption of Cu, Ag, Au, In and Sb ions takes place on its surface. The magnitude of the adsorption is 10^{14}—10^{17} atoms/cm^2, when the content of the above elements in the etching bath is $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$%. It has also been shown that on washing silicon adsorption of Cu, Ag, and Au ions ($1 \cdot 10^{15}$—$1 \cdot 10^{17}$) atoms per cm^2 silicon surface area takes place. Adsorption of Ag and Au is directly proportional to their inital concentration in the etching bath.

Repeated treatment of silicon by boiling bidistilled water practically does not lower the number of adsorbed Ag and Au ions on the silicon surface. The use of complexating agents: potassium cyanide, dithizone, and methyl cyanid leads to a sharp fall in the number of atoms of the above impurities adsorbed on the silicon surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

К МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

А. Т. Санжаровский

При исследовании внутренних напряжений в гальванических покрытиях всегда еличину прогиба катода определяют, как результат возникновения внутренних апряжений в покрытии.

Однако это неверно. В предыдущей статье было показано, что большое влияние на зменение величины прогиба катода оказывает изменение величины внутренних упру- их сил [1]. Кроме изменения величины упругих сил в процессе изгиба на величину рогиба катода большое влияние может оказать также наводороживание подслоя. Несмотря на то что многочисленными исследованиями доказано, что наводороживание еталлов сопровождается механическими эффектами [2—5], а электроосаждение метал- ов сопровождается всегда большим или меньшим наводороживанием подслоя [6—9], тот факт при исследовании внутренних напряжений исследователями не учитывался.

Насыщение металла водородом всегда сопровождается увеличением параметров бразцов [2—5].

Водород, накапливаясь в порах металла, создает большие давления. Смяловский 2, 3] показал, что давления водорода в порах могут достигать порядка 14 000 *атм.* тот факт при исследовании внутренних напряжений исследователями не учитывался. При насыщении металла водородом в неустановившейся стадии концентрация водо- ода по толщине изменяется по гиперболическому закону [7, 10].

Поскольку в неустановившейся стадии концентрация водорода по толщине катод- ой пластины изменяется по гиперболическому закону, то соответственно и удлине- ия, вызванные наводороживанием, будут также изменяться по гиперболическому акону. В результате катодная пластина будет изгибаться, при этом выпуклостью на будет обращена в сторону анода, т. е. так же, как в случае осаждения осадка с на- ряжениями сжатия. С течением времени концентрация водорода по толщине катодной ластины выравнивается и удлинения пластины также выравниваются, в результате его пластина выпрямится, но будет иметь некоторое удлинение против исходного остояния. Подобное искривление пластины будет иметь место в том случае, если осадке напряжения сжатия переходят в напряжения растяжения.

В это же время идет процесс осаждения металла, который имеет внутренние напря- ения. Наличие напряжения в осаждаемом металле также приведет к искривлению атодной пластины. Следовательно, при изменении изгиба катода мы фиксируем сум- арный изгиб, обусловленный наводороживанием основы и собственно внутренними апряжениями.

Характер изгиба катода будет определяться интенсивностью наводороживания одслоя, скоростью осаждения металла, величиной и знаком внутренних напряжений, озникающих в нем.

При электроосаждении металла с одновременным наводороживанием катода на атодную пластину будут действовать два изгибающих момента: M_1 от наводорожи- ания и M_2 от внутренних напряжений в покрытии. Знак M_1 во времени будет менять- я, так как при наводороживании катодной пластины с одной стороны она всегда будет ремиться вначале изогнуться выпуклостью в сторону анода, а затем вернуться в ис- одное состояние. Знак M_2 при возникновении только напряжений сжатия или растя- ения будет оставаться постоянным.

Величина прогиба плоского катода определится суммарным моментом, равным гебраической сумме M_1 и M_2.

За положительное направление принято действие моментов по часовой стрелке.

Разберем возможные случаи изгиба катода. Для простоты рассуждений прини- аем, что осадок откладывается с постоянными напряжениями сжатия или растяже- ия *.

---

* Приведенные рассуждения остаются справедливыми и для случая непостоян- ого значения напряжений.

Так как при исследовании внутренних напряжений в гальванических покрытия определяется не изгибающий момент, а отклонение нижнего конца катодной пластины и при исследовании механизма возникновения напряжений важно иметь не интег ральную, а дифференциальную зависимость изменения напряжений по сечению по крытия, то в дальнейшем будем оперировать не изгибающим моментом, а приращение отклонения конца плоского катода dh.

Изменение dh_1 от наводороживания в зависимости от времени электролиза буде соответствовать кривой *I* (рис. 1). Изменение dh_2 от внутренних напряжений растяже ния в зависимости от времени электро лиза определится кривой *2* (рис. 1), от напряжений сжатия — кривой (рис. 1).

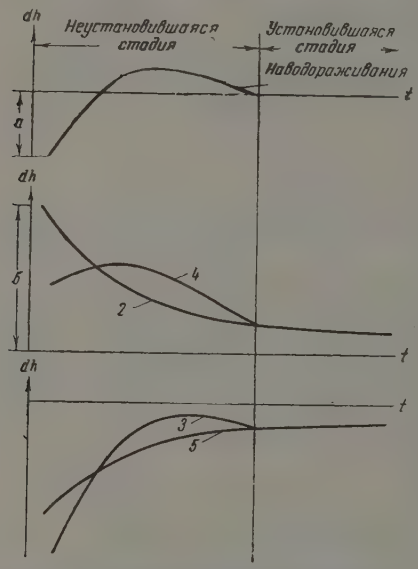


Рис. 1. Кривые изменения приращения отклонения нижнего конца катода в зависимости от толщины осадка

При одновременном наводорожива нии и электроосаждении металла с внут ренними напряжениями характер изги ба катодной пластины определится ал гебраической суммой $dh_1 + dh_2 = dh$.

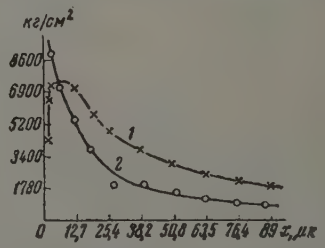
На рис. 1 кривые *4* и *5* показываю суммарные кривые dh в зависимости о времени.

Если теперь по кривым *4* и *5* рас считать внутренние напряжения по фор муле (1) [1], то получим кривые, эквиди стантные кривым *4* и *5*, тогда как н самом деле имеем постоянные на пряжения.

Легко себе представить, что есл ордината *а* будет больше ординаты *б*, т суммарная кривая *4* будет менять зна на обратный во времени, или что то же, зависимости от толщины осадка. Внут ренние напряжения, рассчитанные п этой кривой, также дадут изменени знака в зависимости от толщины осадка

М. Н. Полукаров [8], Н. Т. Кудряв цев [6], Ф. Ф. Ажогин [7] и другие по казали, что в чистых электролитах на водороживания подслоя, как правило не происходит или оно весьма незначи тельно, так что им можно пренебречь Однако, как показали исследовани этих же авторов, в случае введени в электролит ряда добавок имеет мест интенсивное наводороживание подслоя. Некоторые работы по исследовани внутренних напряжений показывают, что изменение знака внутренних напряжений по толщине осадка имеет место именно в случае осаждения металлов из электролитов которые содержат добавки, обусловливающие интенсивное наводороживание основы [11, 12].

Рис. 2. Кривые изменения внутренних напряжений в зависимости от толщины осадка хрома (по Бреннеру): *1* — при осаждении хрома на железный катод; *2* — при осаждении хрома на медный катод



Поскольку наводороживание подслоя и соответствующий изгиб катодной пла стины при исследовании внутренних напряжений не учитывались, это привело к тому что не представляется возможным определить, когда собственно меняется знак вну тренних напряжений, а когда изменение знака приращения обусловлено наводорожи ванием.

На основе материала, приведенного в [1] и данной статье, дадим интерпретаци кривых изменения внутренних напряжений в осадке хрома в зависимости от толщин покрытия, приведенных в статье Бренера и Сендероффа [13].

Кривые, приведенные на рис. 2, авторы интерпретируют следующим образом С увеличением толщины осадка размер зерна увеличивается и напряжения умен

шаются. Тот факт, что напряжения более резко уменьшаются при осаждении хрома на медь объясняется большим растрескиванием при осаждении его на более мягкую основу.

Первая причина снижения напряжения с увеличением толщины осадка несомненно имеет место; она находится в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна [14], но величина влияния этого фактора вряд ли может быть столь значительной. Однако со второй причиной согласиться нельзя. Совершенно ясно, что при осаждении металла с внутренними напряжениями на подкладку с меньшей жесткостью, что по существу мы и имеем при осаждении хрома на медную подкладку, подкладка деформируется больше, вследствие чего снимутся напряжения в покрытии. В результате металл осадка будет меньше напряжен, чем в случае осаждения его на более жесткой подкладке, что имеет место при осаждении хрома на железо, а поэтому нет никаких оснований утверждать, что на мягкой основе осадок имеет большую склонность к растрескиванию.

Естественно было бы ожидать большего растрескивания хромового покрытия на железном катоде, так как в этом случае покрытие остается более напряженным, а следовательно, и большего снижения кривой *1*, а не *2*, что противоречит опытам.

Приведенным кривым Бренера можно дать следующее объяснение. При осаждении хрома на железную основу ввиду выделения большого количества водорода имеет место наводороживание железа и пластина стремится прогнуться выпуклостью в сторону анода, однако ввиду большого модуля упругости хромового покрытия и больших напряжений механический эффект от внутренних напряжений превалирует над таковым от водороживания. В результате имеем случай рис. 1, кривая *4*. Сочетание этих факторов обусловливает изменение прогиба на восходящем участке кривой *1*. Далее, с увеличением толщины осадка начинает оказывать большое влияние уменьшение приращения изгиба за счет снятия упругих сил [1], что и обусловливает гиперболический характер кривой на нисходящем участке.

При осаждении хрома на медную основу изменение напряжений происходит от конечной величины по гиперболическому закону. Это происходит потому, что медь почти не наводороживается и изменение приращения обусловливается изменением упругих сил в процессе изгиба. Тот факт, что кривая напряжений при электроосаждении хрома на медную основу снижается более резко, обусловлен не растрескиванием осадка, а большим прогибом медной пластины ввиду меньшей ее жесткости [1].

Изменение dh от изменения величины внутренних упругих сил при изгибе катода можно учесть математически и исключить при расчете величины внутренних напряжений. Влияние наводороживания на изменение dh математически учесть не представляется возможным, поэтому необходимо при проведении исследований ставить опыт так, чтобы методически исключить влияние наводороживания. Например, делать предварительное наводороживание катодной пластины до насыщения. При этом следует учесть, что модуль упругости металла катода изменится и его необходимо определить после наводороживания перед электроосаждением.

Выводы

1. При электроосаждении металлов имеет место наводороживание катода, которое сопровождается его искривлением.
2. Разобраны возможные случаи искривления плоского катода, обусловленные совместным действием наводороживания и внутренних напряжений.
3. Дана методика определения внутренних напряжений, позволяющая исключить возможные ошибки при исследовании внутренних напряжений, связанные с наводороживанием подслоя.

Институт
электрификации сельского
хозяйства

Поступила
1.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Санжаровский, Ж. физ. химии, 34, 466, 1960.
2. М. Смяловский, Ю. Форыст, Бюл. польской Ак. наук, Отд. III, 2, 1954.
3. М. Смяловский, З. Шклярская-Смяловская, Бюл. польской Ак. наук, Отд. III, I, 1958, 2, 1954.
4. К. Гуминский, Бюл. польской Ак. наук, Отд. III, 4, 1956.
5. М. П. Славинский, Физико-химические свойства металлов, Металлургиздат, 1952.
6. Н. Т. Кудрявцев и И. И. Мороз, Устранение водородной хрупкости сталей при электролитическом цинковании, М., 1957.
7. Ф. Ф. Ажогин, Коррозия и защита металлов, Оборонгиз, М., 1957.
8. М. Н. Полукаров, Исследование образования коллоидов при электролизе и их роль в катодных процессах. Молотов, 1953, Докторская диссертация.
9. Н. Петч, Остаточные напряжения, Изд. ин. лит., 1957.

10. В. Заит. Диффузия в металлах, Изд. ин. лит., 1958.
11. Г. К. Потапов, А. Т. Санжаровский, Ж. физ. химии, т. 32, вып. 6, 1958.
12. В. П. Моисеев, О. С. Попова, Изв. АН СССР, 20, № 6, 1956.
13. A. Brenner, Senderoff. J. Res. Nat. Bur., Stand., 42, 2, 1949.
14. Е. А. Штраус, Молекулярная физика, Гостехтеориздат, 1949.

CONTRIBUTION TO THE METHOD OF INVESTIGATING INTERNAL STRESSES IN GALVANIC COATINGS

A. T. Sanzharovskiĭ (Moscow)

Summary

In a number of cases the electrodeposition of metals is accompanied by sorption of hydrogen by the cathode and its deformation. The possible cases of deformation have been discussed. It has been shown that if hydrogen charging of the underlayer is not taken into account, it would lead to errors in investigating the internal stresses. It is suggested that in order to eliminate errors associated with hydrogen charging of the underlayer the latter should be precharged with hydrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ДВА ЗАМЕЧАНИЯ К КНИГЕ В. Я. АНОСОВА, «ГЕОМЕТРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ» [1]

В. Я. Аносов

Хотя автором еще в 1940 г. было показано, что удельный вес систем, образующихся из компонентов без изменения объема, аддитивен при выражении состава объемными долями (или объемными процентами [2]), в книге [1] допущена погрешность: сказано, что удельный вес аддитивен при выражении концентрации мольными долями (стр. 12 строки 14 и 15 снизу и стр. 26 строки 12 и 13 снизу)*. Что это утверждение — неверно, очевидно из вывода, данного на стр. 13 и 14.

На стр. 12 (строки 11—13 снизу) слова, стоящие в скобках, следует вычеркнуть, так как они относятся не к удельному весу, а к мольному (или атомному) объему.

На стр. 26 (строки 11—12 снизу) слова «а если компоненты являются простыми веществами, то атомными процентами» следует перенести в конец абзаца.

На стр. 26 (вывод 1) положение о том, что аддитивен мольный объем при выражении концентрации мольными долями или мольными процентами (строки 11—12 снизу) дано без мотивировки. В настоящей заметке даем ее. На стр. 12 и 13 показано, что для систем, образующихся без изменения объема (механические смеси, идеальные системы), удельный объем аддитивен при выражении концентрации весовыми долями (или весовыми процентами), а на стр. 136 показано, что если удельное свойство аддитивно при выражении концентрации весовыми долями, то соответствующее мольное свойство аддитивно при выражении концентрации мольными долями. Из этих двух утверждений следует, что для систем, образующихся из компонентов без изменения объема (механически смеси идеальных системы), мольный объем аддитивен, если концентрации выражены мольными долями (или мольными процентами).

Поступила
9.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Аносов, Геометрия химических диаграмм двойных систем. О преобразовании координат на диаграммах двойных систем, Изд-во АН СССР, М., 1959.
2. В. Я. Аносов. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 13, 71, 1940.

---

* Эта ошибка повторена на стр. 26, строки 12—13 снизу.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

К ВОПРОСУ О КРАЕВОМ УГЛЕ МАЛЫХ КАПЕЛЬ

Л. М. Щербаков и П. П. Рязанцев

В классической теории капиллярности равновесное значение краевого угла принимается одинаковым для капель любого радиуса. Однако для малых капель И. Петряновым и Н. Розенблюм [1] непосредственно на опыте обнаружено убывание краевого угла с уменьшением размеров капли. Ниже дается теоретический анализ отклонений от второго закона Лапласа, имеющих место в случае малых капель. При этом мы ограничиваемся случаем капли, находящейся на ювенильной поверхности твердого тела и деформирующейся в условиях, которые исключают массообмен. Поверхности, покрытые адсорбционными слоями и, в частности, полимолекулярными жидкими слоями значительной толщины, существование которых доказано экспериментами Б. В. Дерягина [2] и роль которых в теории неполного смачивания установлена А. Н. Фрумкиным [3], являются предметом другой статьи.

Рассмотрим каплю (индекс 1), находящуюся на частично смачиваемой ($0° < \theta < 90°$) гладкой поверхности твердого тела (индекс 2) и граничащую с газом или насыщенным паром (индекс 3). Изменяющаяся при деформациях капли часть свободной энергии равна:

$$F = (\sigma_{12} - \sigma_{23}) S_{12} + \sigma_{13} S_{13}.$$

Здесь удельная свободная поверхностная энергия σ_{13} свободной поверхности капли рассматривается как функция температуры T и линейного параметра $a \sim V/S_{13}$, характеризующего размеры капли. Равновесная конфигурация капли определяется из условия минимума F при дополнительных условиях постоянства ее объема и температуры. Учитывая вытекающее из постоянства объема капли равенство $S_{13}\delta a = -a\delta S_{13}$, имеем для вариации F в этих условиях:

$$\delta F = (\sigma_{12} - \sigma_{23})\,\delta S_{12} + \sigma_{13}\delta S_{13} + S_{13}\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial a}\,\delta a = (\sigma_{12} - \sigma_{23})\,\delta S_{12} + \left(\sigma_{13} - a\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial a}\right)\delta S_{13}.$$

Пусть $z = f(x, y)$ — уравнение свободной поверхности капли. Тогда

$$S_{13} = \iint\limits_Q \sqrt{1 + p^2 + q^2}\,dx\,dy;\quad S_{12} = \iint\limits_Q dx\,dy;\quad V = \iint\limits_Q z\,dx\,dy,$$

где областью интегрирования является плоское основание капли Q *. Это позволяет записать термодинамические условия равновесия капли в виде:

$$\delta \iint\limits_Q \left[(\sigma_{12} - \sigma_{23}) + \left(\sigma_{13} - a\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial a}\right)\sqrt{1 + p^2 + q^2}\,dx\,dy = 0,\right.$$

$$\iint\limits_Q z\,dx\,dy = \text{const};\quad T = \text{const}. \tag{1}$$

В полученной системе условий мы имеем задачу на условный минимум функционала. Если ввести функцию

$$\Psi = (\sigma_{12} - \sigma_{23}) + \left(\sigma_{13} - a\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial a}\right)\sqrt{1 + p^2 + q^2} + \lambda z \tag{2}$$

(λ — множитель Лагранжа), то эта задача сведется к отысканию безусловного минимума функционала $\iint\limits_Q \Psi\,dx\,dy$ при зависящей от z области интегрирования Q.

---

* p и q — принятые в анализе обозначения частных производных $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$.

Решение последней задачи может быть найдено из уравнения Эйлера:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial z}-\frac{d}{dx}\frac{\partial\Psi}{\partial p}-\frac{d}{dy}\frac{\partial\Psi}{\partial q}=0,$$

причем для точек параметра смачивания это решение должно удовлетворять краевым условиям:

$$\Psi_{\text{пер}}-\left(\frac{\partial\Psi}{\partial p}\right)_{\text{пер}}\cdot p_{\text{пер}}-\left(\frac{\partial\Psi}{\partial q}\right)_{\text{пер}}\cdot q_{\text{пер}}=0;\ z_{\text{пер}}=0.$$

Подстановка значения Ψ в уравнение Эйлера после несложных преобразований приводит к соотношению:

$$2C=\frac{\lambda}{\sigma_{13}-a\,(\partial\sigma_{13}/\partial a)}=\text{const},$$

(C — средняя кривизна поверхности). Таким образом, известное положение теории капиллярности о постоянстве * средней кривизны поверхности мениска остается справедливым и для малых капель. Это облегчает выбор линейного параметра a. Поскольку средний радиус кривизны $R=1/C$ одинаков во всех точках равновесной поверхности и поскольку $R\sim V/S_{13}$, будет уместным принять его в качестве параметра a.

Для вывода формулы, определяющей равновесное значение краевого угла, воспользуемся краевыми условиями. Подставив в них значение Ψ, получаем после преобразований:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\right)_{\text{пер}}=\frac{\sigma_{23}-\sigma_{12}}{\sigma_{13}-R\,(\partial\sigma_{13}/\partial R)}.$$

Но величина $1/\sqrt{1+p^2+q^2}$ представляет косинус угла, который нормаль к поверхности мениска образует с осью z. Для точек периметра смачивания этот угол равен краевому углу θ, т. е. углу, под которым поверхность мениска встречает поверхность твердого тела. Следовательно,

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{23}-\sigma_{12}}{\sigma_{13}-R\,(\partial\sigma_{13}/\partial R)}.$$

Принимая во внимание, что $\sigma_{23}-\sigma_{12}=\sigma^0_{13}$. θ_0 (θ_0 — краевой угол, а σ^0_{13} — удельная свободная поверхностная энергия для капли больших размеров), можем переписать последний результат в виде

$$\cos\theta=\cos\theta_0\,\frac{\sigma^0_{13}}{\sigma_{13}-R\,(\partial\sigma_{13}/\partial R)}\qquad(3)$$

Зависимость краевого угла от радиуса капли для воды на поверхности малахита

R, μ	Краевой угол θ
10^2	17°
10	16°57′
5	16°52′
1	16°21′
0,5	15°33′
0,1	7°18′
0,08	0

Полученное уравнение представляет обобщение второго закона Лапласа для капель малых размеров:

Известно [4, 5], что для поверхностей раздела «жидкость — газ» производная $\sigma_{13}/\partial R>0$. Следовательно, с уменьшением радиуса капли $\cos\theta$ должен расти, а сам краевой угол — убывать. Этот вывод подтверждается данными опытов И. Петрянова и А. Розенблюм [1].

Чтобы оценить величину отклонения краевого угла малой капли от табличных значений, возьмем в качестве первого приближения для зависимости σ_{13} от R формулу [6]: $\sigma_{13}=\sigma^0_{13}(1-1/\alpha R)$, где $\alpha=-{}^1/_2\,(\partial\sigma_{13}/\partial P)_T$ — коэффициент, значения которого могут быть найдены, например, из [7]. Подставляя это значение в (3), получаем

$$\cos\theta=\frac{\cos\theta_0}{1-2/\alpha R}.\qquad(4)$$

Из уравнения (4) следует, что краевой угол обращается в нуль при радиусе кривизны поверхности капли $R=2/\alpha(1-\cos\theta_0)$. Если учесть, что в принятом приближении σ_{13} обращается в нуль при $R=1/\alpha$, то нетрудно видеть, что существует такой интервал значений $R=1/\alpha<R<2/\alpha\ (1-\cos\theta_0)$, при достижении которого краевой угол обращается в нуль.

* В отсутствие гравитационного поля.

В качестве иллюстрации к полученным соотношениям приводим таблицу, пока зывающую изменение краевого угла с изменением радиуса капли для воды на повер ности малахита. Значение θ_0 было взято по П. А. Ребиндеру [6], коэффициент α со гласно [7] был принят равным $5{,}5 \cdot 10^6$ *см*$^{-1}$.

Авторы выражают признательность члену-корр. АН СССР Б. В. Дерягину з ценную дискуссию.

Тульский механический институт

Поступила 22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Петрянов и Н. Розенблюм, Докл. АН СССР, 61, 661, 1948.
2. Б. Дерягин и Е. Обухов, Коллоидн. ж., 1, 385, 1935; Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. АН СССР, Сер. химич., № 5, 741, 1936; № 5, 1119 1937; Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, Ж. физ. химии, 29, 1755, 1955.
3. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 12, 337, 1938; А. Н. Фрумкин и А. Городецкая, Ж. физ. химии, 12, 511, 1938.
4. R. C. Tolman, J. Chem. Phys., 17, 333, 1949.
5. Л. М. Щербаков, Коллоидн. ж., 14, 379, 1952.
6. «Физико-химия флотационных процессов» под ред. П. А. Ребиндера, 1933, М.—Л.—Свердловск.
7. A. Kundt, Ann. d. Phys., 12, 558, 1881.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ХЛОРА ПРИ РАВНОВЕСНОМ ИСПАРЕНИИ Cl_2

К. И. Матвеев, О. В. Уваров и *Н. М. Жаворонков*

Нами [1] в 1959 г. была опубликована работа, в которой были определены коэффициенты разделения изотопов хлора при равновесном испарении HCl. Пользуясь этой же методикой, мы измерили температурную зависимость коэффициентов разделения изотопов хлора (Cl^{35} и Cl^{37}) при равновесном испарении молекулярного хлора. Известно, что хлор состоит из трех типов изотопных молекул:

$$Cl_2^{37};\ Cl^{35}Cl^{37} \text{ и } Cl_2^{35}$$

Если принять, что отношение давлений паров двух изотопных разновидностей молекул хлора равно коэффициенту разделения α (для большинства изотопных систем это справедливо), то температурная зависимость этих отношений выражается:

$$\ln \alpha_1 = \ln \frac{p\,Cl_2^{35}}{p\,Cl_2^{37}} = \frac{1{,}7736}{T} - 0{,}00723; \qquad (1)$$

$$\ln \alpha_2 = \ln \frac{p\,Cl^{35}Cl^{37}}{p\,Cl_2^{37}} = \frac{1{,}1392}{T} - 0{,}003896. \qquad (2)$$

Парциальные давления изотопных разновидностей определялись по изотопным соотношениям с помощью масс-спектрометра.

Температура	Давление паров, *мм* рт. ст.	опыт α_1	расчет из уравнения (1)	опыт α_2	расчет из уравнения (2)	Примечание
69,9	8,8	—	1,0173	—	1,0127	Нормальная температура плавления
198	88	1,00171	1,00171	1,00186	1,00186	
212	268	1,00114	1,00114	1,00148	1,00148	
231	510	1,00021	1,00046	1,00075	1,00105	
241	760	—	1,00012	—	1,00098	Нормальная температура кипения

Данные таблицы показывают, что получение чистых изотопов хлора ректификацией молекулярного хлора нецелесообразно, так как даже при давлении ~100—200 *мм* рт. ст. коэффициент разделения составляет 1,0015—1,0010, т.е. весьма малую величину.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила 17.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Матвеев, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, Докл. АН СССР, 125, № 3, 580, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ИЗОТОПНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БОРА МЕТОДОМ ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ

А. М. Колчин, В. Ф. Малахов и Г. М. Панченков

При определении изотопного состава бора в его кислородных соединениях последние обычно переводят в трехфтористый бор. Однако из литературы известно, что использование трехфтористого бора является затруднительным, так как эффект «памяти», наложение загрязнений, остаточный фон, фракционирование и корродирующее действие сильно влияют на точность результатов анализа.

Некоторые авторы [1, 2] проводили изотопный анализ бора непосредственно в его кислородных соединениях, испаряя их с ленты с последующей ионизацией электронным ударом.

В литературе имеются указания на возможность проведения масс-спектрометрического изотопного анализа бора методом термоионной эмиссии. Этот метод имеет ряд преимуществ перед другими методами: 1) малый расход вещества; 2) отсутствие эффекта «памяти»; 3) малое количество остаточных пиков, обусловленных загрязнениями; 4) малая вероятность вторичных процессов, вносящих ошибки в результаты анализа.

Так, Нэфф [3] наблюдал эмиссию ионов Na^+ и $Na_2BO_2^+$ из бората натрия на вольфрамовой нити накала, которая сама не эмиттировала ни одного из регистрируемых ионов. Однако автор не упоминает ни о величине ионных токов, ни о возможности проведения изотопного анализа бора по ионам $Na_2BO_2^+$.

Пальмер [4], используя однонитевый ионный источник с боратом натрия в качестве эмиттера, получил ионные пучки с массами 88 и 89, соответствующие ионам $Na_2B^{10}O_2^+$ и $Na_2B^{11}O_2^+$. Отношение интенсивностей двух пиков дает непосредственно величину для отношений B^{11}/B^{10}. Используя 1 $\mu г$ бората натрия, получали ионный ток порядка 10^{-13} А. Регистрация ионных токов производилась при помощи электронного умножителя. Для отношения B^{11}/B^{10} он дает значение 4,09, что находится в хорошем согласии с величиной, полученной при анализе трехфтористого бора.

Для практического применения метода термоионной эмиссии нужно было добиться того, чтобы при помощи серийных масс-спектрометров можно было бы уверенно измерять ионный ток, который по литературным данным составлял 10^{-13} А. Для успешного решения поставленной задачи необходимо было увеличить интенсивность ионного тока хотя бы до 10^{-12} А и улучшить его стабильность.

Все измерения производились на масс-спектрометре МС-4 ($R_{вх} = 5 \cdot 10^{11}\ \Omega$) с использованием обычного термоионного источника. В качестве нагревателей использовались ленты длиной 20 *мм*, шириной 0,8—1,0 *мм* и толщиной 0,05—0,1 *мм*.

Используя в качестве эмиттеров буру, метаборат и смесь буры с борным ангидридом, было найдено, что бура является лучшим из них.

В результате ряда опытов мы выяснили, что интенсивность ионного тока увеличивается по мере возрастания восстановительных свойств материала ленточки (Pt, Ni, W, Ta). Интересно, что с прокаленной платиновой ленточки совсем не эмиттировались ионы $Na_2BO_2^+$.

С прокаленных никелевой, вольфрамовой и танталовой ленточек был зарегистрирован ионный ток лишь порядка $6 \cdot 10^{-14}$—$5 \cdot 10^{-13}$ А. Это навело нас на мысль, что интенсивность ионного тока можно повысить путем добавления к эмиттеру восстанавливающих агентов в виде порошков (Al, Mg). Наилучшим из них оказался магний. Используя в качестве эмиттера смесь буры с магниевым порошком (в объемном соотношении 4 : 1), мы получили довольно интенсивный (порядка 10^{-11} А) и стабильный во времени ионный ток, позволивший проводить изотопные анализы бора с точностью около 1%.

С целью изучения воспроизводимости результатов измерений определялся изотопный состав природной буры. Количество эмиттера, которое наносилось на ленточку, составляло 100 $\mu г$. Оптимальная рабочая температура 700—750° С.

Результаты анализов представлены в табл. 1.

При расчетах поправка на содержание тяжелых изотопов кислорода не вводилась. Для выяснения вопроса об эффекте «памяти» были проведены друг за другом в течение одного дня анализы образцов с сильно отличающимся изотопным составом. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Изотопное отношение B^{11}/B^{10} из смеси буры с магниевым порошком

Отношение B^{11}/B^{10}	Число измерений	Отношение B^{11}/B^{10}	Число измерений
4,16±0,05	70	4,13±0,04	25
4,12±0,04	106	4,12±0,03	24
4,15±0,04	91	4,14±0,03	35
4,15±0,03	52	4,10±0,03	17
4,12±0,03	42	4,12±0,04	14

Таблица 2

Отношение B^{11}/B^{10} в обогащенном образце и эталоне

Образец	Отношение B^{11}/B^{10}	Число измерений
Обогащенный изотопом B^{10}	0,199±0,002	52
Эталон	4,10 ± 0,03	20
Обогащенный изотопом B^{10}	0,200±0,002	62
Эталон	4,11 ± 0,03	24

Примечание. Эталон—бура с естественным содержанием изотопов. Обогащенный образец—бура, полученная из борной кислоты, обогащенной изотопом B^{10} (нижний предел содержания B^{10} равен 83,1%).

В отличие от работы Шютце [1] мы не наблюдали эффекта фракционирования изотопов не только в продолжение анализа, но и спустя 4 часа. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Исследование фракционирования изотопов бора при термоионной эмиссии

Время опыта	Отношение B^{11}/B^{10}	Состав эмиттера
В начале опыта	4,12±0,05	Природная бура +
Через 1,5 часа	4,12±0,03	+магниевый порошок
В начале опыт	4,12±0,06	
Через 2 часа	4,15±0,02	То же
В начале опыта	4,12±0,05	
Через 4 часа	4,15±0,03	» »
В начале опыта	4,16±0,04	
Через 3,5 часа	4,15±0,02	» »

* Среднее из 20 измерений.

Как видно из табл. 3, с течением времени уменьшаются флуктуации изотопного отношения B^{11}/B^{10}, что является следствием улучшения стабильности ионного тока $Na_2BO_2^+$. Поэтому рекомендуется проводить анализы спустя 30 мин. после установления необходимой величины ионного тока.

Ввиду того что этот метод полностью исключает эффект «памяти», время проведения анализов можно сократить путем использования револьверного устройства для смены лент.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 22.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Шютце, Ж. экспер. и теор. физики, 29, 486, 1955.
2. Г. А. Семенов, Ю. А. Зонов, Ж. аналит. химии, 14, 137, 1959.
3. Прикладная масс-спектрометрия, Гостоптехиздат, 1958, стр. 232.
4. G. H. Palmer, J. Nucl. Energy, 7, 1, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

О ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ РАДИОЛИЗА ВОДЫ

М. А. Проскурнин и В. А. Шарпатый

Высокие радиолитические выходы превращения растворенных в воде веществ (более 4 экв./100 eV) могут быть объяснены участием в реакциях ионизированных и возбужденных молекул воды. В опубликованных нами ранее работах [1—3] было указано, что действием определенных физико-химических факторов можно создать условия, в которых разграничивается вступление в реакции различных продуктов радиолиза воды. Так, исследуя радиолиз щелочных насыщенных азотом растворов нитрата, удалось установить, что с увеличением концентрации иона нитрата $G_{NO_2^-}$ возрастает. При этом в растворах концентрации $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$ M и 1—5 M наблюдаются «постоянные» выходы нитрита, соответственно 4,3 и 9 экв./100 eV (т. е. две «ступеньки» на кривой зависимости $G_{(-Ak)} \sim [Ak]$). Предполагалось, что первая «ступенька» обусловлена вовлечением в реакцию с ионом нитрата всех радикалов H из ионизированных молекул воды (около 4 *), а вторая — из возбужденных (также около 4). Обнаружено, что изменение pH среды влияет на степень вовлечения радикалов H, образующихся только из ионизированных молекул воды, в реакцию с ионом нитрата (рис. 1): при pH=3, например, первый предельный выход нитрита достигается только при концентрации 10^{-2} M.

Изменение pH среды от 4 до $\sim$ 14, как видно из рисунка, не сказывается практически на $G_{NO_2^-}$ при концентрации нитрата свыше 10^{-2} M, что приписывается нами тому, что в данном случае вовлечение радикалов H в реакцию с NO_3^- обусловлено вероятностью вхождения акцептора радикала H в стенку ячейки, окружающей возбужденную молекулу воды. Чтобы успешно конкурировать с процессом рекомбинации H + OH в ячейке, акцептор должен обладать высокой активностью и присутствовать в растворе в концентрации, значительно превышающей 1M. Высокие выходы нитрита при малой концентрации нитрата указывают на большую роль «дальнодействия» в процессе передачи энергии между молекулами воды. Атомы H, образовавшиеся при превращении ионизированных и возбужденных молекул воды, очевидно, ничем не отличаются. Это подтверждается, во-первых, тем, что с ростом концентрации нитрита (от 10^{-6} до 5 M) увеличению $G_{NO_2^-}$ соответствует симбатное уменьшение выхода молекулярного водорода, который образуется при рекомбинации атомов H, не вступающих в реакцию с ионом нитрата; во-вторых, что как в концентрированных, так и в разбавленных щелочных растворах нитрата наблюдается одинаковая кинетическая картина ингибирующего действия O_2, хотя во втором случае участвуют только ионизированные молекулы воды. Атомы H из возбужденных молекул воды могут вступать в реакции в разбавленных растворах при повышенных температурах. В растворах нитрата $\geqslant 10^{-4}$ M, не содержащих O_2 и нагретых до 70°, $G_{NO_2^-} \sim 9$ экв/100 eV (рис. 1, пунктир). Интересно, что изменение температуры растворов различной концентрации от 20 до 75° не сказывается на кинетике накопления молекулярного водорода.

Ингибирующее действие O_2, заключающееся в том, что он реагирует с промежуточным продуктом восстановления нитрата [2], при температурах раствора, больших 60—70°, не наблюдается.

Отмеченные температурные эффекты, по-видимому, могут служить указанием на то, что при температурах раствора ниже 70° и выше 25—30° в процессе передачи энергии возбуждения между молекулами растворителя происходят изменения. Это могло бы быть обусловлено изменениями в структуре растворителя. Если приведенная интерпретация отмеченного температурного эффекта правильна, то, очевидно, аналогичного вида явления увеличения $G_{(-Ak)}$ должны наблюдаться в различных системах,

---

* Аналитическое выражение зависимости $G_{(-Ak)} \sim [Ak]$ представляет собой

$$G_{(-Ak)} = G_{\text{ион}} \Sigma \frac{c_{Ak}\,\sigma_{Ak+H}}{c_{Ak}\,\sigma_{Ak+H} + c_H \sigma_{H+H} + c_{OH} \sigma_{OH+H}}\,\eta,$$

где c—концентрация, σ—эффективное сечение реакции, η—доля превращения радикалов при какой-либо фиксированной концентрации радикалов в объеме трека. Суммирование производится в предположении, что при средних значениях концентрации радикалов в треке $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-8}$ M соответственно реагирует их 1-, 2-, 3- и 4-я четверть.

верхний температурный предел повышения выхода в разбавленных растворах будет бусловлен реакционной способностью растворенного вещества. Так, например, случае радиолиза водных растворов бензола его окисление с участием 10 радиоизованных молекул воды наблюдается лишь при температуре $\geqslant 160°$ [4].

В концентрированных растворах нитрата для повышения $G_{NO_2^-}$ является эффективным введение сопряженного акцептора (глицерина) [1]. В этом случае $G_{NO_2^-}$ 2—5 *M* растворах нитрата достигает 12 *экв*. На кривой зависимости $G_{NO_3^-} \sim [NO_3^-]$

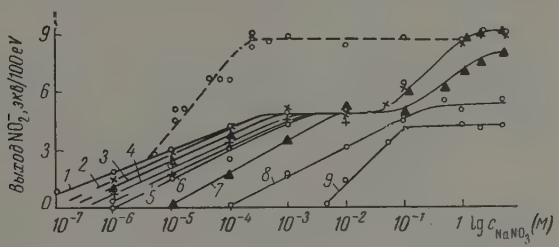


Рис. 1. Зависимость $G_{NO_2^-}$ от $[NO_3^-]$ в растворах различной кислотности, насыщенных азотом; *1*—pH ~14; *2* — 10; *3*—12; *4* — 8; *5* — 6; *6*—4; *7*—3; *8* — 2 и *9*— 1; пунктирная кривая снята в растворах нитрата (pH ~ 14), нагретых до 70°

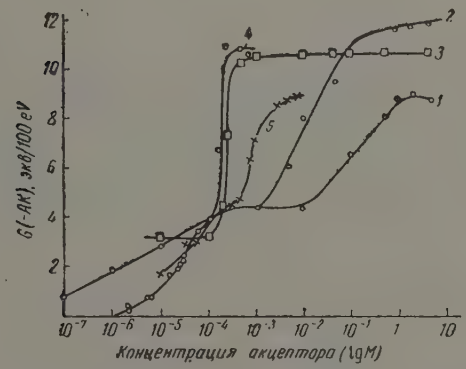


Рис. 2. Зависимость $G_{(-Ak)}$ от [Ak] в растворе: *1* — $NaNO_3$, 1 *M* NaOH; *2* — $NaNO_3$, 0,001 *M* глицерина, 1*M* NaOH; *3*—глицерин, 1 *M* $NaNO_3$, 1 *M* NaOH; *4* — краситель метиленовый голубой, 1 *M* глицерин; *5* — нейтральный раствор динитрата S-(2-аминоэтил)тиурония, насыщенный воздухом. Кривая *5* построена по данным работы [6] при окислении исходного вещества только радикалами OH, т. е. действительные $G_{(-Ak)}$ уменьшены в два раза. Предполагается, что HO_2, образовавшийся по реакции $H + O_2$, обладает одним окислительным эквивалентом

аблюдается третья «ступенька». По-видимому, в данном случае в реакцию вовлечены же два типа возбужденных молекул воды: диссоциирующих и недиссоциирующих а радикалы в жидкой фазе. Сопряженные акцепторы, как можно себе представить, растаскивают» возбужденную молекулу воды на радикалы. Их действие осуществляется а расстоянии — через каналы водородных связей (по В. В. Воеводскому). Для этого еобходимо лишь, чтобы возбужденная молекула воды была расположена в цепочке олекул, на концах которой находятся сопряженные акцепторы. Поэтому действующая концентрация их может быть весьма малой 10^{-4} *M*. Следует подчеркнуть, что етод сопряженных акцепторов уже теперь позволяет проследить на некоторых приерах участие в реакциях возбужденных молекул воды (рис. 2).

Тем не менее, в условиях действия довольно эффективного акцептора обоих ра дикалов (H и OH), такого, например, как $ON(SO_3)_2^{2-}$, выход его превращения соответ ствует предельной величине ~ 24 экв./100 eV или 12 радиолизованным молекула воды [5].

Изменением мощности дозы облучения, однако, можно также достичь выхода пре вращения акцептора, равного 12 экв. [3]. Можно предполагать, что время жизни второг типа возбужденных молекул воды в условиях малых мощностей дозы достаточно дл того, чтобы эти молекулы прореагировали с ионом нитрата; в области же высоких мощностей дозы такие молекулы, вероятно, дезактивируются путем соударений друг с дру гом. В литературе имеются указания на то, что образовавшиеся при радиолиз возбужденные молекулы воды находятся на верхнем уровне возбуждения в течени 10^{-13} —10^{-14} сек., а затем переходят на нижний, не изменяя при этом своей мульти плетности. Время жизни триплетной возбужденной молекулы воды в нижнем уровн возбуждения порядка 10^{-8} сек. Сравнительно длительное существование таких мо лекул, очевидно, способствует их вовлечению в реакцию с ионом нитрата. Возможн также, что незначительное дополнительное усилие за счет взаимодействия, скажем такого, как магнитное, между триплетной возбужденной молекулой воды и ионо нитрата уже становится достаточным для того, чтобы вступить с ним в реакцию в ус ловиях облучения γ-лучами малой интенсивности концентрированных растворов. Мож но поэтому предположить, что второй тип возбужденных молекул воды представляе собой триплетные. Общее число возбужденных молекул воды, вступающих в реакции таким образом, равняется восьми.

Институт физической
химии им. Л. Я. Карпова

Поступила
28.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Докл. АН 122, 852, 1958.
2. В. А. Шарпатый и др., Действи. ион. изл. на неорг. и орг. сист., Изд-в АН СССР, М., 1958, стр. 37, 43.
3. В. А. Шарпатый и др., Докл. АН, 124, 1279, 1959.
4. Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, П. Н. Комаров, М. А. Проскурнин, Доклад на международной Варшавской конференции по исполь зованию изотопов. 1959.
5. J. Sutton, M. Gillois, G. Galletaud, H. Le Bail, Second United Nations Intern. Conferance on, Peaceful Uses of Atomic Energy, 15/p/1213, 1958.
6. D. R. Anderson, B. J. Joseph, Rad. Res., 10, 507, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ Ce_2O_3 МЕТОДОМ СОЖЖЕНИЯ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина и *А. Н. Голубенко*

В отличие от других редкоземельных элементов теплоту образования Ce_2O_3 нельзя определить сожжением металла; при горении церия в кислороде всегда получается CeO_2. Энтальпия образования CeO_2 определялась несколько раз [1—3].

Для определения энтальпии образования Ce_2O_3 нами определялась теплота реакции:

$$Ce_2O_3 + 1/2O_2 = 2CeO_2, \qquad (1)$$

Окисел Ce_2O_3 получался продолжительным восстановлением CeO_2 (чистота 99,9%, основными примесями являлись окислы празеодима и неодима) в токе тщательно очищенного и осушенного водорода при 1250—1300°. Полученная окись церия и мела состав $Ce_2O_{3,00}$ (состав продукта восстановления контролировался повторным окислением). Рентгенограмма полученного препарата дает параметры решетки, совпадающие литературными данными [4].

Определение теплоты реакции (1) производилось диатермическим методом на калориметрической установке с полумикробомбой (объем бомбы 0,04 *л*). Температура калориметра измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,01°.

Тепловое значение калориметра определялось по эталонной бензойной кислоте с изотермической теплотой горения 6319 *кал/г* при 20°) и оказалось равным 863,43± ± 0,52 *кал* 15 *град*.

Сожжение Ce_2O_3 производилось в тех же условиях, что и сожжение эталона. Предварительно было установлено, что Ce_2O_3 не окисляется при доводке калориметрической системы. Поджигание образца, помещенного в коллодийный мешочек (теплота горения коллодия 2550 *кал/г*), производилось током. В бомбу наливалось 0,3 *мл* H_2O, начальная температура калориметра была 20,2°, температура оболочки 21,000± ±0,005°. Давление кислорода в бомбе 30 *атм*. Калориметрический опыт проводился как обычно [5]. Поправка на теплообмен бралась по форме Реньо — Пфаундлера — Гросова. В таблице приведены результаты опытов по сожжению Ce_2O_3.

Навеска Ce_2O_3 (вес приведен к пустоте), *г*	Вес коллодийного мешочка, *г*	Подъем температуры калориметра, исправленный поправками на теплообмен и выступающий столбик ртути, °C	Теплота горения 1 *г* Ce_2O_3 в условиях опыта
1,95913	0,01587	0,6379	260,44
2,04872	0,01815	0,6679	258,79
2,07402	0,01645	0,6693	258,33
1,89614	0,01557	0,6167	259,91

Теплота горения Ce_2O_3 в условиях опыта получилась равной 259,36 ± 0,81 *кал/г* или 85,43±0,26 *ккал/моль*.

После введения необходимых поправок получаем для реакции (1) $\Delta H^0_{298,2} = -85,43 \pm 0,26$ *ккал/моль*. Приняв согласно [3] для реакции:

$$Ce + O_2 = CeO_2 \qquad (2)$$

$\Delta H^0_{298,2} = -260,18 \pm 0,33$ *ккал/моль* получаем для реакции образования Ce_2O_3 из элементов

$$2\,Ce + {}^3/_2O_2 = Ce_2O_3 \qquad (3)$$

$\Delta H^0_{298,2} = -434,93 \pm 0,99$ *ккал/моль*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 16.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hirsch, Trans. Electrochem. Soc., 20, 57, 1911.
2. E. Moose, S. W. Parr, J. Amer. Chem. Soc., 46, 2656, 1924.
3. E. Haber, Ch. Helley., J. Amer. Chem. Soc., 75, 5645, 1953.
4. G. Rienecker, M. Birckenstaedt. Z. anorganallgem. Chem., 265, 99, 1951.
5. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.

АНДРЕЙ НИКИТИЧ СЫСОЕВ

(1901—1959)

4 января скоропостижно скончался зав. кафедрой электрохимических произ-водств Харьковского политехнического института им. В. И. Ленина проф. Андрей Ни-китич Сысоев.

Сын чернорабочего одного из рудников Грушевского района (Донбасс) он путем значительных личных усилий и лишений получает в 1920 г. законченное среднее об-разование и по командировке поступает в Харьковский технологический институт, который и заканчивает в 1926 г.

Будучи студентом, уже начиная со второго курса, Андрей Никитич отдает весь свой досуг научно-исследовательской работе, которая позже становится основным содержанием его жизни.

В 1924—1925 гг. в лаборатории проф. А. Н. Щукарева он выполняет любопытную работу «Об электролизе без электродов с искровым промежутком». При выполнении этой работы, предложенной проф. А. Н. Щукаревым с целью простого повторения известных опытов проф. Л. Писаржевского, А. Н. Сысоев обнаружил ряд новых фак-тов, что позволило ему прийти к выводам, противоречащим выводам Писаржевского. В связи с этой работой между студентом Сысоевым и проф. Писаржевским возникает интересная переписка, в которой вряд ли победа осталась на стороне профессора. Эта работа («Электролиз без электродов») была впоследствии опубликована в Укра-инском химическом журнале.

Очень наблюдательный, человек с острыми и порой яркими мыслями Андрей Ни-китич был незаурядным экспериментатором. Этому в большой мере способствовал также прекрасный подготовительный путь, пройденный им до поступления в Инсти-тут,— ученик и подручный слесаря, строгальщик, токарь и затем лаборант.

Круг научных интересов А. Н. Сысоева был весьма широк. Его занимает угольно-кислородный элемент и природа так называемого «пламенного тока». Он детальн исследует влияние магнитного поля на протекание химических реакций, раскры природу так называемого «магнитохимического эффекта», изучает свойства жидко углекислоты как растворителя.

А. Н. Сысоеву принадлежит ряд важных работ в области исследования полупро-водников. Им были обнаружены полупроводниковые свойства у термически окислен-ных вольфрама, алюминия, таллия. Он подробно исследовал влияние примесей, тем-пературы оксидирования, деформации и ряда других факторов на вентильные свой-ства полупроводников. Андрею Никитичу удалось показать, что в электролитически выпрямителях электролит играет лишь вспомогательную роль в эффекте выпрямления. Результаты работ по полупроводникам А. Н. Сысоев неоднократно излагал в докла-дах на конференциях и съездах и в ряде опубликованных им работ. Акад. А. Ф. Иоффе заслуженно оценил в свое время работы А. Н. Сысоева, как «выдающиес по своей методике и новизне идей», отметив, что Андрей Никитич является ведущи в нашем Союзе работником по химии и технологии твердых выпрямителей».

При исследовании полупроводников Андрей Никитич сталкивается с необходи-мостью получения высоких температур. В результате появляется ряд его работ, свя

занных с конструированием высокотемпературных печей нового типа. Эти работы были тесно связаны также с изучением электротермических методов получения щелочных металлов, магния и других.

В период Великой Отечественной войны А. Н. Сысоев проводил работы, связанные с использованием сырьевых ресурсов Средней Азии. В Узбекистане под его руководством был построен ряд промышленных установок по получению карбида кальция, фосфора, шлаковой ваты.

Андрей Никитич вместе с учениками выполняет ряд работ по получению чистого титана. Попутно он разрабатывает новый оригинальный метод нанесения титановых покрытий.

Последние годы своей жизни А. Н. Сысоев посвятил гальваностегии. И здесь круг его интересов был весьма широк.

Он исследует вместе с сотрудниками влияние подкладки на текстуру осаждаемых металлов, изучает связь текстуры осадков с кинетикой их окисления, влияние формы тока на характер структуры электролитических осадков.

Андрей Никитич разрабатывает новый бесцианистый электролит для непосредственного меднения железа и сульфитный электролит для серебрения, успешно заменивший цианистые электролиты на ряде промышленных предприятий. Особенно много внимания Андрей Никитич уделяет вопросам теории хромирования и технологии осаждения хрома в новых электролитах комбинированного типа.

Все годы после окончания института А. Н. Сысоев сочетает научно-исследовательскую работу с педагогической. До 1933 г. он работал доцентом организованной им кафедры технологии электрохимических производств Харьковского химико-технологического (ныне политехнического) института, а с 1933 г. заведовал этой кафедрой. В 1938 г. А. Н. Сысоеву присваивают ученое звание профессора. Число инженеров-электрохимиков, воспитанных им вместе с коллективом кафедры в течение многих лет педагогической деятельности, приближается к тысяче.

Андрей Никитич успешно готовил и научные кадры. Некоторые из его учеников приобрели известность в Советском Союзе своими работами.

Андрей Никитич ушел из жизни в расцвете сил, полный кипучей энергии и творческих замыслов. Память о талантливом, всегда неугомонном ученом и чутком человеке навсегда сохранят в своих сердцах все, кто сталкивался с ним в жизни.

И. С. Галинкер, С. С. Уразовский, П. П. Будников, Л. И. Каданер, А. И. Горбанев

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ А. Н. СЫСОЕВА

Работы по полупроводникам

1. Выпрямляющие свойства окислов металлов.
   Доклады на I Всесоюзной конференции по полупроводникам, Вестник электротехники, 10, 386, 1931.
2. Физико-химические исследования твердых выпрямителей. Укр. хим. ж. 10, 2, 193, 1935.
3. Окисление металлов при высоких температурах как электрохимический процесс, Серия докладов на заседании Менделеевского общества, 10. XII. 1933 г. и конференции молодых ученых 25. V. 1935 г.
4. Внутренние напряжения и влияние деформаций на коэффициенты выпрямления в твердых выпрямителях, Укр. физич. записки, 5, 2—3, 107, 1936.
5. Некоторые основные факторы производства купроксных выпрямителей и влияние примесей в меди на коэффициент выпрямления. Укр. физич. записки 5, 2—3, 117, 1936.
6. Новый вид твердого выпрямителя — таллиевый выпрямитель, Бюллетень ЦРЛ, 1934 (совместно с В. Козловским).
7. Новый таллиевый выпрямитель, Автор. свид. № 136596, кл. 21 д (совместно с В. Козловским).
8. Полупроводники и их роль в процессах, связанных с коррозией и пассивностью металлов, Доклад на I Всесоюзной электрохимической конференции, Иваново, 1945.
9. Униполярная электропроводность, Доклад на Харьковской научно-технической конференции, 1947.
10. Вентильный эффект в электролитах и связь его с униполярной электропроводностью в полупроводниках. Доклад на II Всесоюзной электрохимической конференции, Киев, 1948.

Работы по электротермии

1. Современные источники высоких температур, Успехи промышленной техники, Берлин, 7, 195, 1927.
2. Новейшие успехи в строительстве индукционных и высокочастотных печей, научно-технический вестник, 10, 114, 1928.

3. К изучению реакции восстановления сульфита натрия углем, Z. Anorg. Chem., 170, 225, 1928 (совместно с П. П. Будниковым).
4. Способ восстановления сульфита натрия углем, Патентная грамота № 9206, 1929 (совместно с П. П. Будниковым).
5. Исследование реакции восстановления сульфита натрия углем, Укр. хим. ж., 3, 2, 113, 1928.
6. Лабораторная печь для получения высоких температур, Керамика и стекло, 4, 5, 1928.
7. Лабораторная печь для определения огнестойкости материалов и различного топлива, Украинские силикаты, 4—6, 166, 1928.
8. Лабораторная печь для получения высоких температур, Автор. свид. № 24511, кл. 12 от 7. 1. 1929.
9. Получение металлического калия электротермическим путем. Доклад на Менделеевском съезде, Харьков 1932; отчет ИПХ Харьков, 1932.
10. К вопросу о получении высоких температур, Укр. хим . ж. 9, 3—4, 405, 1934.
11. Лабораторная универсальная электрическая печь, Заводск. лаборатория, 8, 351, 1935.
12. Лабораторная универсальная электрическая печь, Автор. свид. № 8768 от 30. III. 1935.
13. Получение щелочных металлов и магния электротермическим путем, Отчеты ХХТИ, Харьков, 1935—1941.
14. Исследование процесса получения силиката натрия электротермическим путем, отчет и проект установки на ГЧЭХК, Чирчик, 1942—1943.
15. Организация производства фосфора из фосфоритов Кара-Тау с применением полукокса из местных бурых углей в качестве восстановителя. Проект и опытная установка на ГЧЭХК для электровозгонки фосфора, Отчет для ГНУ, Чирчик, 1942—1943.
16. Организация производства фосфора в Харькове из местных видов сырья. Проект и опытная установка на заводе Теплоприбор. Поручение Харьковского Обкома КП(б)У, 1941 (совместно с Н. М. Ковалевым).
17. Получение электроплавленых кислотоупорных материалов типа базальтов из горных пород Средней Азии, Доклад на конференции по кислотоупорным материалам, Ташкент — Чирчик, 1943.
18. Исследование среднеазиатских лёсов для целей производства минеральной шерсти (шлаковой ваты), отчет по работе и технический проект для треста «Термоизоляция», Ташкент, 1943—1944.
19. Исследование физико-химических свойств и методов получения чистого титана, фонд ХПИ, 1951—1954 (совместно с Л. И. Трубачевым, П. Крыжановским и А. К. Бескровным).
20. Способ покрытия поверхности раскаленных металлов титаном, Автор. свид. № 104988 от 30.IV. 1951 (совместно с Бескровным).

Работы по гальваностегии

1. Структура и кинетика окисления катодной меди. Ж. прикл. химии, 23, 5, 493 1950 (совместно с Н. Марченко).
2. Исследование структуры электролитической меди, полученной при пульсирующем выпрямленном токе, Труды ХПИ, 1, 1, 89, 1952.
3. Влияние первичной поверхности катода на структуру электролитической меди. Ж. прикл. химии, 25, 11, 1215, 1952 (совместно с Н. Марченко).
4. Способ электрохимического катодного чернения поверхностей металлических изделий, Автор. свид. № 101526 от 5. VII. 1954 (совместно с Н. Дробанцевой).
5. К вопросу о повторном хромировании, Ж. прикл. химии, 28, 1308, 1955.
6. Исследование хромировочных ванн комбинированного типа, Ж. прикл. химии, 28, 589, 1956 (совместно с Н. Дробанцевой).
7. Исследование медно-аммиачных ванн и медных покрытий из них. Труды ХПИ, серия хим. технол. 8, 3, 131, 1956 (совместно с Н. Марченко и И. Гладким).
8. Бесцианистый электролит для гальванического серебрения, Автор. свид. № 106154 от 5. IV. 1956.
9. Бесцианистый электролит для непосредственного гальванического меднения стальных изделий, Автор. свид. № 106289 от 5.IV. 1956 (совместно с В. Каковкиной).
10. Сравнительное исследование процесса хромирования в ванне стандартного и комбинированного типа, сборник «Теория и практика электролитического хромирования», Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 61 (совместно с Н. Дробанцевой)
11. Раствор для алюмальгамирования медных изделий. Автор. свид. № 107647 от 13.IV.1957.
12. Уменьшение потерь электролита, Промышленно-экономическая газета 1.VI.1958 (совместно с Н. Дробанцевой)
13. Влияние формы тока на качество осадков хрома, Труды ХПИ, серия хим. техн. 28, 5. 107, 1958 (совместно с В. Каковкиной).

4. Исследования в области процесса хромирования, Доклады на Всесоюзном совещании по борьбе с коррозией, М., 21.V.1958 и на Совещании кафедр технологии неорганич. и электрохимич. производств. Тезисы, Харьков, 1958, стр. 129.
5. К вопросу о саморегулировании процесса хромирования в ваннах тетрахроматного типа, Труды совещания по механизму процесса хромирования, Вильнюс 1958 (в печати) совместно с Дробанцевой и Юрьевым.
6. Автор. свид. № 601200/22 «Электролит для хромирования тетрахроматного, саморегулирующегося типа для достижения оптимального соотношения CrO_3 и регулирования этого соотношения в ванне»
7. Комбинированный электрод сравнения, Труды ХПИ, 28, 6, 1959 (в печати, совместно с Н. Дробанцевой)

Разное

1. К вопросу о получении электрической энергии непосредственно из химической и тепловой энергии топлива, Химик — Технолог, 9, 13, 1926.
2. Электродвижущая сила пламени, Укр. хим. ж., 3, 158, 1926.
3. Об индукционных токах в электролите и новом методе определения минимальных количеств йода, Журнал Русского физ.-хим. общества, 60, 4, 669, 1928.
4. Электролиз без электродов с искровым промежутком. Укр. хим. ж., 12, 11—12, 516, 1937.
5. О влиянии магнитного поля на протекание химических реакций и магнитохимическом эффекте А. Н. Щукарева, Ж. общ. химии 8, 13, 1247, 1937.
6. Электрические процессы в расплавленных солях при одинаковых электродах, рукопись, 1937—1940.
7. Об одном из возможных путей повышения огнеупорных свойств каолина и глин, Ж. прикл. химии, 13, 719, 1940 (совместно с П. П. Будниковым)
8. Украинские каолины как сырье для алюминиевой промышленности, Вест. инж. и тех., 5, 310, 1940 (совместно с П. П. Будниковым).
9. Коррозия аппаратуры и заводских сооружений коксо-хим. заводов при тушении кокса фенольными водами, отчет ВОДГЕО, фонд ХПИ, 1940.
0. Успехи технической электрохимии в СССР, Укр. хим. ж., 12, 11—12, 477, 1942.
1. О некоторых физико-химических свойствах урана и его соединений, Доклад на научной конференции ХХТИ, 1946.
2. Жидкая углекислота как растворитель, рукопись, 1941 (Доклад на заседании Менделеевского общества 1. X. 1947.)

СОДЕРЖАНИЕ

Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, М. Г. Терехова и А. Н. Мальцев. Физико-химия концентрированного озона. IX 189
А. Н. Мосевич, Б. П. Никольский, В. И. Парамонова и Е. Л. Мордберг. Изучение адсорбции ионов на платинированном угле путем смены газовой атмосферы 190
Ан. Н. Несмеянов и Л. П. Фирсова. Определение давления пара, равновесного с твердой двуокисью кремния 190
Н. П. Гнусин, Н. И. Никонович и В. А. Галаганов. Экспериментальная проверка правильности вида критериальных уравнений электрических полей в электролитах 191
Э. А. Баламутова, М. И. Шахпаронов, С. Л. Лельчук, А. А. Ломов, Г. Н. Малькова, М. Е. Мартынова и Л. Ф. Глушкова. Исследование давления и плотности пара в системах, содержащих кремнийорганические соединения II 191
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц. Критические явления в системе гексаметилеимин — вода V 192
А. В. Сторонкин и М. М. Шульц. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем II 192
И. А. Роговая и М. Г. Каганер. Установка для определения сжимаемости газов при давлениях до 200 *ата* и температурах от 0 до 200° С. 193
Н. П. Суворов. Уравнение состояния для воды 193
А. Г. Стромберг и В. Д. Богословский. Полярографическое изучение органических окислительно-восстановительных систем. . . . 194
О. Г. Дерягина, Е. Н. Палеолог и Н. Д. Томашов. Электрохимическое и коррозионное поведение полупроводников в растворах электролитов. III 195
В. Д. Моисеев и М. Б. Нейман. Оценка концентрации атомарного водорода и длины цепи при термическом разложении ацетальдегида . . 196
Л. Л. Макаров и К. К. Евстропьев. Термодинамическое исследование системы KBr — KJ — H_2O при 25° С 196
И. Б. Рабинович, В. И. Мурзин и Л. С. Жилкин. Изотопный эффект в вязкости дейтероглицерина и этилендейтерогликоля 197
Г. А. Тетерин и О. А. Есин. Одновременное определение диффузии, переноса и подвижности ионов в расплавленных силикатах кобальта . . . 197
В. Б. Миллер, П. И. Левин, Г. П. Конарева, М. Б. Нейман и Н. С. Ениколопян. Применение кинетического изотопного метода для исследования окисления метана в присутствии нитрометана . . . 198
И. Д. Соколова и В. А. Соколов. Поверхностное натяжение расплавленных солей. I 198
В. Н. Вигдорович и А. Н. Крестовников. Об относительном расположении линий фазовых равновесий на диаграммах состояния двухкомпонентных систем 199
Ф. Ф. Волькенштейн и Ш. М. Коган. Понятие «квазиизолированной» поверхности в теории хемосорбции 199
М. Г. Каганер. Исследование разделения смеси азот—гелий диффузией через пористые перегородки 200
В. И. Рыков. О скрытой теплоте парообразования неассоциированной жидкости 201
М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Г. Жуковская, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и А. И. Сарахов. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. V 201
А. А. Баландин, А. И. Кукина и Э. А. Малахова. Каталитическое разложение ди-*н*-бутилсульфида на α-Fe 203
Чжан Чжи-бин, В. И. Кравцов и Я. В. Дурдин. Кинетика электродных процессов, протекающих на твердых электродах I. 204
Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин. Люминесценция растворов тиоиндиго при низких температурах 205
Р. Д. Шаповалова, Н. П. Михайлова и Я. И. Герасимов. Некоторые физические свойства вольфраматов I 206
А. В. Командин, Р. Д. Шаповалова и Н. П. Михайлова. Некоторые физические свойства вольфраматов II 206
В. И. Цветкова, А. П. Фирсов и Н. М. Чирков. Определение истинных констант скоростей распада ионов алкоксония при взаимодействии алифатических спиртов с хлористым водородом 206
Э. И. Левитина. Изучение процесса пассивирования цинка в хромовокислых растворах 207
Л. А. Игнатьева и К. И. Филиппова. Изучение α- и β- сподуменов методом инфракрасной спектроскопии 208
М. А. Герович, Р. И. Каганович и В. В. Соболь. Адсорбция ионов на монослоях. IV 209

И. Богуславский и Б. Б. Дамаскин. Определение точек нулевого заряда на амальгаме таллия методом измерения дифференциальной емкости 2099
С. Сотников и А. С. Белановский. Адсорбция ионов некоторых металлов при травлении и промывке кремния 2110

Методы и техника физико-химического исследования

Т. Санжаровский. К методике исследований внутренних напряжений в гальванических покрытиях 2115

Письма в редакцию

Я. Аносов. Два замечания к книге В. Я. Аносова «Геометрия химических диаграмм двойных систем» 2119
М. Щербаков и П. П. Рязанцев. К вопросу о краевом угле малых капель 2120
И. Матвеев, О. В. Уваров и Н. М. Жаворонков. Коэффициенты разделения изотопов хлора при равновесном испарении Cl_2 . . . 2123
М. Колчин, В. Ф. Малахов и Г. М. Панченков. Изотопный масс-спектрометрический анализ бора методом термоионной эмиссии . . 2124
А. Проскурнин и В. А. Шарпатый. О промежуточных продуктах радиолиза воды 2126
А. Кузнецов, Т. Н. Резухина и А. Н. Голубенко. Определение теплоты образования Ce_2O_3 методом сожжения в калориметрической бомбе 2129

Хроника

С. Галинкер, С. С. Уразовский, П. П. Будников, Л. И. Каданер и А. И. Горбанев. Андрей Никитич Сысоев . . . 2130

CONTENTS

I. Kobozev, E. N. Eremin, M. G. Terekhova, A. N. Mal'tsev. The Physical Chemistry of Concentrated Ozone. VIII 1893
N. Mosevich, B. P. Nikol'skiĭ, V. I. Paramonova, E. L. Mordberg. Investigation of Adsorption on Platinized Carbon by Change of the Gaseous Atmosphere 1900
. N. Nesmeyanov, L. P. Firsova. Determination of the Pressure of Vapor in Equilibrium with Solid Carbon Dioxide 1907
P. Gnusin, N. I. Nikonovich, B. A. Galaganov. Experimental Test of the Validity of the Dimensionless Group Equations for the Electrical Fields of Electrolytes 1911
A. Balamutova, M. I. Shakhporonov, S. L. Leltschuck, A. L. Lomov, G. N. Mal'kova, M. E. Martynova, L. F. Glushkova. Investigation of the Vapor Pressure and Density of Systems Containing Organosilicon Compounds. II 1916
R. Krichevskiĭ, N. E. Khazanova, L. R. Lifshitz. Critical Phenomena in the System Hexamethyleneimine — Water. V 1920
V. Storonkin, M. M. Shul'z. Problems in the Thermodynamics of Multicomponent Heterogeneous Systems. II 1928
A. Rogovaya, M. G. Kaganer. Arrangement for Determining the Compressibility of Gases at Pressures up to 200 Atm. and Temperatures 0 to — 200° C. 1933
P. Suvorov. Equation of State for Ordinary Water 1938
G. Stromberg, V. D. Bogoslovskiĭ. Polarographic Studies of Oxidation-Reduction Systems. I 1947
G. Deryaguina, E. N. Paleolog, N. D. Tomashov. Electrochemical and Corrosion Behavior of Semiconductors in Electrolyte Solutions. III 1952
D. Moiseev, M. B. Neiman. Estimation of the Concentration of Atomic Hydrogen and of the Kinetic Chain Length in the Thermal Decomposition of Acetaldehyde 1960
L. Makarov, K. K. Evstrop'ev. Thermodynamic Study of the System KBr — KI — H_2O at 25°C 1967

I. B. Rabinovich, V. I. Murzin, L. S. Shilkin. The Isotopic Effect in the Viscosity of Deuteroglycerine and Ethylenedeuteroglycol . . 19
G. A. Teterin, O. A. Esin. Simultaneous Determination of Diffusion, Transfer and Ion Mobilities in Molten Cobalt Silicates 19
V. B. Miller, P. I. Levin, G. P. Konareva, M. B. Neiman, N. S. Enikolopyan. Application of the Kinetic Tracer Method for Studying the Oxidation of Methane in the Presence of Nitromethane 19
I. D. Sokolova, V. A. Sokolov. Surface Tension of Molten Salts. I. . 19
V. N. Vigdorovich, A. N. Krestovnikov. Relative Position of Phase Equilibrium Lines on the Diagrams of State of Two-Component Systems 19
F. F. Vol'kenshtein, Sh. M. Kogan. The Concept of «Quasi-isolated» Surface in the Theory of Chemisorption 19
M. G. Kaganar. Investigation of the Separation of Nitrogen-Helium Mixtures by Diffusion through Porous Partitions 20
V. I. Rykov. On the Latent Heat of Vaporization of a Non-Associated Liquid 20
M. M. Dubinin, M. M. Vyshnyakova, E. G. Zhukovskaya, E. A. Leont'ev, V. M. Lukyanovich, A. I. Sarakhov. Investigation of the Porous Structure of Solids by Sorption Methods. V . . . 20
A. A. Balandin, A. I. Kukina, E. A. Malakhova. Catalytic Decomposition of di-n-Butylsulfide on α-Fe 20
Chzhan Chzhi-bin, V. I. Kravtsov, Ya. V. Durdin. Kinetics of Electrode Processes on Solid Electrolytes. 20
R. N. Nurmukhametov, D. N. Shigorin, N. S. Dokunikhin. Luminescence of Thioindigo at Low Temperatures 20
R. A. Shapovalova, N. P. Mikhailova, Ya. I. Gerasimov. Some Physical Properties of Tungstates. I 20
A. V. Komandin, R. D. Shapovalova, N. P. Mikhailova. Some Physical Properties of Tungstates. II 20
V. I. Tsvetkova, A. P. Firsov, N. M. Chirkov. Determination of the True Rate Constants of Decomposition of Alkoxonium in the Interaction between Aliphatic Alcohols and Hydrogen Chloride 20
E. I. Levitina. Investigation of the Passivation of Zinc in Chromate Solutions 20
L. A. Ignat'eva, K. I. Filipova. An Infrared Spectroscopic Study of α- and β-Spodumenes 20
M. A. Gerovich, R. I. Kaganovich, V. V. Sobol'. Adsorption of Ions on Monolayers. IV 20
L. I. Boguslavskiĭ, B. B. Damaskin. Determination of Zero Charge Points on Thallium Amalgam by Differential Capacity Measurements . . . 20
V. S. Sotnikov, A. S. Belanovskiĭ. Adsorption of Some Metal Ions in the Etching and Washing of Silicon 2

Apparatus and Methods

A. T. Sanzharovskiĭ. Contribution to the Method of Investigating Internal Stresses in Galvanic Coatings 2

Letters to the Editor

V. Ya. Anosov. Two Comments to the Book by V. Ya. Anosov: «Geometry of the Chemical Diagrams of Binary Systems» 2
L. M. Scherbakov, P. P. Ryazantsev. On the Contact Angle of Small Drops 2
K. I. Matveev, O. V. Uvarov, N. M. Zhavoronkov. Separation Coefficients of Chlorine in the Equilibrium Vaporization of Cl_2 2
A. M. Kolchin, V. F. Malakhov, G. M. Panchenkov. Isotopic Mass Spectroscopic Analysis of Boron by the Thermoionic Emmision Method 2
M. A. Proskurnin, V. A. Sharpatyĭ. Intermediate Products of the Radiolysis of Water 2
F. A. Kuznetsov, T. N. Rezukhina, A. N. Golubenko. Determination of Heats of Formation by Combustion in a Calorimetric Bomb 2

Miscellany

I. S. Galinker, S. S. Urazovskiĭ, P. P. Budnikov, L. I. Kadaner, A. I. Gorbanev. Andrei Nikitich Sysoev 2

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и Z, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год издания, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., т. п. и т. д.). Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-моль*; миллиграмм-молекула — *мг-моль*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$, кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара-, — *о-*, *м-* и *п-*; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип., температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов, представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Технический редактор *Н. А. Колегурина*

Т-11274 Подписано к печати 19/IX-1960 г. Печ. л. 20,89+1 вкл. Уч.-изд л. 22,2
Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 7⁵/₈ Зак. 797 Тираж. 3585 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер.

21

Цена 22 руб. 50 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1961 год

Названия журналов	Кол-во номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	271—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Атомная энергия	12	96	48
Журнал вычислительной математики и математической физики	6	90	45
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР			
Серия геофизическая	12	180	90
Серия математическая	6	90	45
Серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Успехи математических наук	6	96	48
Успехи физических наук	12	144	72
Физика металлов и металловедение	12	150	75
Физика твердого тела	12	300	150
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ЖУРНАЛЫ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР			
Геология и геофизика	12	84	42
Журнал прикладной механики и технической физики	6	90	45
Журнал структурной химии	6	72	36
Известия Сибирского отделения Академии наук СССР	12	84	42
Кинетика и катализ	6	90	45
Сибирский математический журнал	6	90	45

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ повсеместно в пунктах подписки «Союзпечати», почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на заводах и фабриках, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях и организациях, а также отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10